

# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 85

### 1. *Über die Hochfrequenz-Glimmentladung in Wasserstoff;*

*von E. Hiedemann*

(Hierzu Tafel XVIII bis XX)

Die Glimmentladung, die durch Anlegen elektrischer Wechselfelder höherer Frequenz an ein Entladungsrohr hervorgerufen wird, ist für gedämpfte Wellen durch die grundlegenden Arbeiten von H. Ebert und E. Wiedemann<sup>1)</sup> im großen und ganzen qualitativ bekannt. Die quantitativen Resultate der älteren Arbeiten sind nur ganz rohe, orientierende Annäherungswerte, da bei dem damaligen Stande der Hochfrequenztechnik und der Hochfrequenz-Meßmethode exakte Messungen nicht möglich waren. Erst in den Arbeiten von R. Wachsmuth<sup>2)</sup> und seinen Schülern wurden einwandfreie Meßmethoden und saubere Versuchsbedingungen angewendet. So konnte denn auch durch die von R. Wachsmuth ausgeführten oder angeregten Arbeiten<sup>3)</sup> die elektrodenlose Ringentladung in weitem Maße untersucht und grundlegend geklärt werden. Die andere Form der Hochfrequenz-Glimmentladung mit zwei wohldefinierten Elektroden wurde in den letzten Jahren mit Verwendung ungedämpfter Wellen quantitativ exakt untersucht; jedoch sind nur die Zündspannungen oder die minimalen Brennspannungen gemessen worden. E. O. Hulburt<sup>3)</sup> hat die Zündspannungen für Frequenzen von  $3 \cdot 10^5$  bis  $4 \cdot 10^6$  in Wasserstoff, Sauerstoff

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 48. S. 549. 1893; Sitzungsber. Phys.-med. Soc., Erlangen 24. S. 84 u. 241. 1892; Wied. Ann. 49. S. 1 u. 32. 1893; 50. S. 1 u. 221. 1893; 62. S. 174. 182 u. 187. 1897.

2) R. Wachsmuth, Ann. d. Phys. 39. S. 611. 1912; R. Wachsmuth u. B. Winawer, Ann. d. Phys. 42. S. 585. 1913; R. Wachsmuth, Festschr. z. Jahrhundertf. d. Phys. Ver. Frankfurt a. M. S. 39. 1924; R. Wachsmuth u. W. Schütz, Ann. d. Phys. 78. S. 57. 1925.

3) E. O. Hulburt, Phys. Rev. 20. S. 127. 1922.

und Luft gemessen. C. Gutton, S. K. Mitra und V. Ylöstalö<sup>1)</sup> untersuchten dann die Zündspannungen in trockener Luft für Frequenzen von  $50\text{--}2,14 \cdot 10^6$  und später C. Gutton<sup>2)</sup> für den Frequenzbereich von etwa  $6 \cdot 10^6$  bis etwa  $1,2 \cdot 10^7$ . F. Kirchner<sup>3)</sup> hat dann mit einer zwar etwas umständlichen aber dafür auch sehr sauberen und einwandfreien Methode die Zünd- und minimalen Brennspannungen von Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Neon für einen großen Frequenzbereich gemessen. Die ganz kürzlich veröffentlichte Arbeit von E. W. B. Gill und R. H. Donaldson<sup>4)</sup> über die minimalen Brennspannungen von Wasserstoff muß wohl in Unkenntnis der F. Kirchnerschen Arbeit ausgeführt worden sein; denn sie enthält — außer der Art der Potentialmessung — nichts Neues gegenüber der Arbeit von F. Kirchner.

Quantitative und dazu zum Teil sehr wertvolle (Kirchner) Resultate liegen also für die Hochfrequenz-Glimmentladung (bei Anregung mit ungedämpften Schwingungen) wenigstens für die Zünd- und minimalen Brennspannungen vor — dabei ist die Hochfrequenz-Glimmentladung nicht einmal qualitativ völlig bekannt. Mit der Kenntnis der Hochfrequenz-Glimmentladung bei gedämpften Wellen ist die Kenntnis der Glimmentladung bei ungedämpften Wellen nicht notwendig identisch. Können nicht bei der Glimmentladung, die durch Anregung mit ungedämpften Wellen ganz scharfer Frequenz hervorgerufen wird, Erscheinungen auftreten, die durch die Inkonzanz und Verschwommenheit der gedämpften Wellen nicht zu bemerken sind? Sollte es z. B. nicht möglich sein, mit ungedämpften Wellen eine Schichtentladung zu finden, die bei den gedämpften Wellen — eben wegen der Verschwommenheit der elektrischen Verhältnisse nie zu finden war? Dies war die Fragestellung, die den Ausgangspunkt für die Arbeit bildete, die hier berichtet wird. Die einzige Beobachtung über eine geschichtete Hochfrequenz-Entladung ist die von K. Przibram<sup>5)</sup>, aber die

1) C. Gutton, S. K. Mitra, V. Ylöstalö, *Compt. rend.* 176. S. 1801. 1923.

2) C. Gutton, *Compt. rend.* 178. S. 467. 1924.

3) F. Kirchner, *Ann. d. Phys.* 77. S. 287. 1925.

4) E. W. B. Gill u. R. H. Donaldson, *Phil. Mag.* July 1926.

5) K. Przibram, *Wien. Ber.* 113a. S. 439. 1904; *Ann. d. Phys.* 14. S. 378. 1904.

von ihm berichtete Schichtung ist so abnormal, daß er selbst schon einsah, daß es sich bei ihm nicht um eine wirkliche Schichtentladung handeln kann. Przibram berichtet: Wird ein 1 m langes, 2,5 cm weites, auf etwa 10 mm Hg evakuiertes Rohr in das Feld der Scheibe (Metallscheibe, die mit einem Pol eines Teslatransformators verbunden ist) gebracht, so sieht man: von dem der Scheibe zunächst gelegenen Ende des Rohres geht eine etwa 30 cm lange Lichtsäule aus, an diese schließt sich ein dunkler Raum von ein paar Zentimetern und dann wieder eine leuchtende Partie mit verschwommenem Ende an. Man sieht schon aus der Beschreibung, daß es sich nicht um eine normale Schichtentladung handeln kann. Doch ist dieses die einzige Beobachtung über eine geschichtete Hochfrequenz-Glimmentladung. Es existiert aber eine sehr schöne, zu der Gleichstrom-Schichtentladung völlig analoge Hochfrequenz-Schichtentladung, über die unten ausführlich berichtet wird. Weil Wasserstoff am leichtesten Schichten bildet und auch bei größter Reinheit noch Schichtentladung aufweist, wie Neubert<sup>1)</sup> gezeigt hat, wurde die Schichtentladung im Wasserstoff gesucht. Es wurde dann bei denselben klaren elektrischen Bedingungen, bei denen die Schichtentladung auftrat, die Hochfrequenz-Glimmentladung überhaupt studiert, wobei besonders diejenigen elektrischen Messungen berücksichtigt wurden, die bisher nicht ausgeführt waren — im Gegensatz zu den Messungen der Zünd- und minimalen Brennspannungen. Es erschien weiterhin angebracht, auch einmal qualitativ die Glimmentladung bei ungedämpften Schwingungen einer reinen Frequenz mit der bekannten Glimmentladung bei gedämpften Schwingungen zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden qualitativ die Glimmentladungen in Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Argon eingehend auf die Art und das Aussehen der Entladungen untersucht.

#### Die Versuchsanordnung und Meßmethoden

##### a) Die Vakuumapparatur

Es wurde die übliche Vakuumanordnung verwendet: Wasserstrahlpumpe, Vorvakuum, zweites Vorvakuum, das mittels Hähnen einmal als Vorvakuum, einmal als Hauptvakuum geschaltet

1) P. Neubert, *Phys. Ztschr.* 25. S. 430. 1914.

werden konnte, Quarzpumpe nach Vollmer. Hieran schloß sich die eigentliche Vakuumparatur (vgl. Fig. 1).

Die Pumpe konnte mittels des Hahnes  $H_1$  von der Apparatur abgeschlossen werden. Hinter  $H_1$  lag ein U-Rohr, das dauernd mit einem Aceton-Kohlensäuregemisch gekühlt wurde. Leider konnte mangels einer Luftverflüssigungsanlage nicht mit flüssiger Luft gekühlt werden, dadurch wurde die Exaktheit der Untersuchung leider beeinträchtigt. Dann folgte ein Literkolben  $K_1$ , der mittels der Hähne  $H_2, H_3$ , die als Gasschleuse dienten, von der Hauptvakuumleitung abgeschlossen werden konnte. An

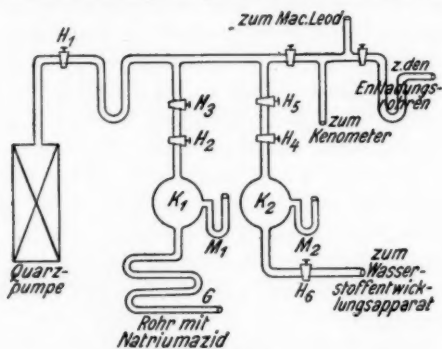


Fig. 1

diesen Kolben war ein Manometer  $M_1$  angeschlossen, und mit einem Normalschliff ein Rohr  $G$ , das zur Gasentwicklung diente. Um reinen Stickstoff zu erzeugen, wurde chemisch reines Natriumazid<sup>1)</sup> in das Rohr  $G$  gefüllt, und alles im Hochvakuum bis zum Kleben des Quecksilbers im McLeodmanometer ausgepumpt. Darauf wurde das Natriumazid vorsichtig erwärmt bis zu der explosionsartigen Entwicklung des reinen Stickstoffes, der dann durch die Gasschleuse  $H_2, H_3$  in gewünschter Menge in die Apparatur eingelassen werden konnte. Zur Erzeugung des Sauerstoffes wurde in gleicher Weise Kaliumpermanganat verwendet; der erzeugte Sauerstoff wurde dann noch durch Überleiten über KOH-Stangen und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet. Bei den Messungen in Wasserstoff wurde der Kolben zur Feineinstellung des Druckes verwendet. Dazu

1) E. Tiede, Ber. 49. S. 1742. 1916.



wurde der Kolben nach vorherigem gründlichen Auspumpen mit reinem Wasserstoff bis zu einem Druck gefüllt, der etwas über dem gewünschten Druck lag. So konnte man nach vorheriger Grobeinstellung des Gasdruckes durch die eigentliche Wasserstoffanlage den Druck bequem bis auf 0,1 Promille genau einstellen. Es war nämlich wegen der großen Druckempfindlichkeit der Schichtentladungen ein absolut konstanter Druck nötig. Aus diesem Grund hätte die Verwendung strömenden Gases unnötig große Schwierigkeiten gemacht. Auf den Kolben  $K_1$  folgte dann der Kolben  $K_2$ , der ebenfalls mittels zweier Hähne  $H_4, H_5$ , die auch als Gasschleuse dienten, von der Hauptvakuumleitung abgetrennt war und der das eigentliche Wasserstoffreservoir darstellte. An  $K_2$  war das Manometer  $M_2$  und ferner ein Ansatzrohr angeschlossen, das über den Hahn  $H_6$  zu der Wasserstoffentwicklung führte. Dieses bestand zuerst aus einem angeschmolzenen Palladiumrohr, um in üblicher einfacher Weise Wasserstoff in die Apparatur einzulassen. Es erwies sich aber der so dargestellte Wasserstoff als nicht verwendbar; bei den sehr großen Hochfrequenzenergien liefen nach Einschalten des Hochfrequenzstromes auf die Entladungsröhren diese braun an, wobei der Gasdruck sich veränderte. Der braune Niederschlag erwies sich bei chemisch-analytischer Prüfung als Kohlenstoff. Der durch das glühende Palladiumrohr hindurchdiffundierende Wasserstoff war mit Kohlenwasserstoffen vermennt, die in dem starken Hochfrequenzfelde zerspalten wurden, wobei sich der Kohlenstoff auf die Glaswände niederschlug. Diese Wasserstoffentwicklung konnte daher nicht verwendet werden, auch weil die Verunreinigung des Entladungsröhres durch den niedergeschlagenen Kohlenstoff die Versuchsbedingungen — Wandladungen usw. — dauernd verändert haben würde.<sup>1)</sup> Es hätte der Wasserstoff durch Glühen eines Pal-

1) Auch das Einlassen von Wasserstoff durch Verbrennen reinen Wasserstoffs scheint bedenklich zu sein, da in der Luft vorhandene Benzol- und vor allem Ätherdämpfe mit durchzudiffundieren scheinen. Der einfachste Nachweis des Vorhandenseins von Spuren von Kohlenwasserstoffen ist das Auftreten des braunen Kohlenstoffniederschlages, da alle Kohlenwasserstoffe in dieser Entladung zersetzt werden. Eine umfassende Untersuchung über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe in der Hochfrequenz-Glimmentladung ist im Kölner Institut im Gange und wird in diesem Jahre noch veröffentlicht werden.

ladiumrohres in einer Wasserstoffkammer entwickelt werden können, doch wurde aus Gründen der Einfachheit eine elektrolytische Entwicklung vorgezogen (vgl. Fig. 2).

Der elektrolytische Wasserstoff-Entwicklungsapparat war in einfacher und äußerst bequemer Weise aus einem Kippischen Apparat konstruiert. In den oberen und unteren Tubus des Kippapparates waren die Elektroden  $E_1$  dicht eingekittet — mit Pizein —, in dem gut geschliffenen mittleren Tubus  $T$  steckte ein Glasschliff, der über den Hahn  $H$  zu einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche  $W$  führte. Daran

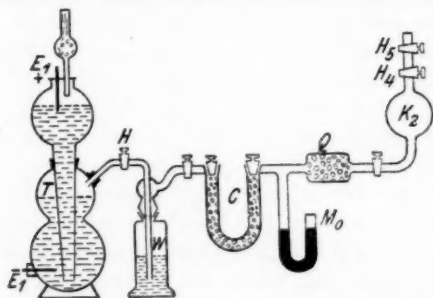


Fig. 2

schloß sich ein Chlorcalciumrohr  $C$ , daran endlich ein Quarzrohr  $Q$  mit rotglühendem Platinasbest zur Verbrennung etwa noch vorhandener Sauerstoffreste und dann endlich der Hahn  $H_6$  des Wasserstoffreservoirs. Bei Verwendung von Natronlauge wurde der Kippapparat mit einem Aufsatz abgeschlossen, der Natriumhydroxyd enthielt, um die Kohlensäure der Luft von der Natronlauge fernzuhalten. Es hat sich als praktisch erwiesen, ein offenes Manometer  $M_0$  an die Wasserstoffleitung anzuschmelzen, damit man dafür sorgen konnte, daß keine Druckdifferenz zwischen der Atmosphäre und dem Inhalt der Wasserstoffleitung bestand, da dann die Betriebszuverlässigkeit der Anlage am besten gesichert war. Als Elektrolyt wurde sowohl Schwefelsäure wie Natronlauge verwendet, als Elektroden Platin bei Schwefelsäure, Nickel oder Graphit bei Natronlauge. Die letztere Art der Wasserstoffentwicklung hat sich am besten bewährt.

An die Hauptvakuumleitung waren ferner die Manometer angeschlossen, und zwar für die Drucke unter 1 mm ein McLeodmanometer nach Gaede und für den Druckbereich von 1 bis 15 mm ein Kenometer nach v. Rheden. Es folgten dann zwei

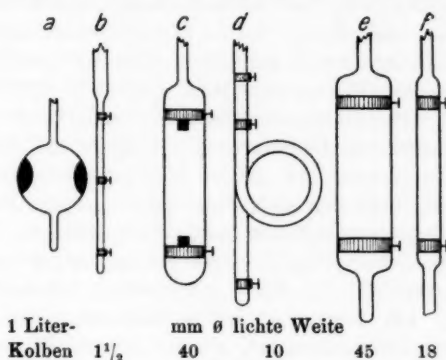


Fig. 3

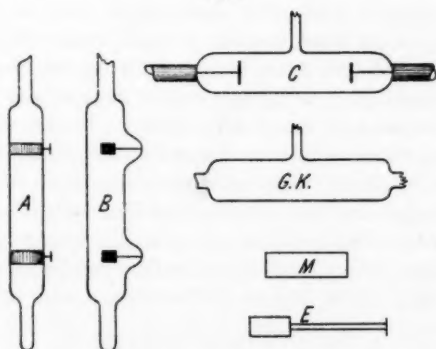


Fig. 4

U-Rohre, die mit Aceton-Kohlensäure gekühlt wurden und dann die Entladungsrohre. Zu den Vorversuchen wurden die verschiedenartigsten Röhren verwendet, vgl. Fig. 3. Außerdem war zur nochmaligen Trocknung noch ein Rohr mit  $P_2O_5$  an die Apparatur geschmolzen.

Für die Hauptmessungen wurden die Rohre A, B und C der Fig. 4 benutzt.

Das Innenelektrodenrohr *B* bestand aus einem Rohr von 30 mm lichtem Durchmesser, in das zwei scheibenförmige Aluminiumelektroden von 15 mm Durchmesser seitlich eingeschmolzen waren; der Elektrodenabstand betrug 10 cm. Das Außenelektrodenrohr *A* bestand aus einem Glasrohr von genau den gleichen Dimensionen wie *B*. Die Außenelektroden selbst waren Messingringe von 7 mm Breite und 0,2 mm Dicke, die mittels Schrauben fest an das Rohr gepreßt werden konnten. Das Rohr *C* mit den verschiebbaren Innenelektroden bestand aus einem mittleren Glaskörper *GK* von 20 cm Länge und 30 mm lichter Weite. An beiden Enden waren 2 cm lange Verjüngungen, über die zwei Messingzylinder geschoben und mittels Hochvakuumsiegellacks aufge kittet wurden. Die Messingzylinder — *M* in Fig. 4 — waren aus vollem gezogenem Messing ausgebohrt; sie waren 12 cm lang und hatten einen Durchmesser von 2 cm. In jedem Messingzylinder war ein dünner Draht innen angelötet, dessen anderes Ende des besseren Kontaktes halber mit der verschiebbaren Elektrode (*E* in Fig. 4) verlötet war. Die Elektrode *E* bestand aus einem 2 cm langen vollen Eisenzylinder, der vorn einen 12 cm langen, starren, 1,5 mm dicken Aluminiumdraht trug; der Draht endlich trug die eigentliche Elektrode, eine Aluminiumscheibe von 15 mm Durchmesser und 1 mm Stärke. Mittels einer übergeschobenen, von Gleichstrom durchflossenen Spule konnten die Eisenstücke leicht in beliebige Lagen innerhalb der Messingzylinder gezogen und so verschiedene Elektrodenabstände hergestellt werden. Man mußte nur die Elektroden genau symmetrisch verschieben, weil sonst sofort Ventilwirkung auftrat und damit eine völlig andere Entladung.

#### b) Die elektrische Anordnung

Bei den Versuchen mit gedämpften Wellen wurden die Entladungsröhren an einen abstimmbaren, geschlossenen Schwingungskreis gelegt, der mit einem gedämpften Kreisinduktiv gekoppelt war.

Für die ungedämpften Wellen wurden verschiedene Schaltungen benutzt. Die erste Schaltung geht aus Schema 1 hervor.<sup>1)</sup>

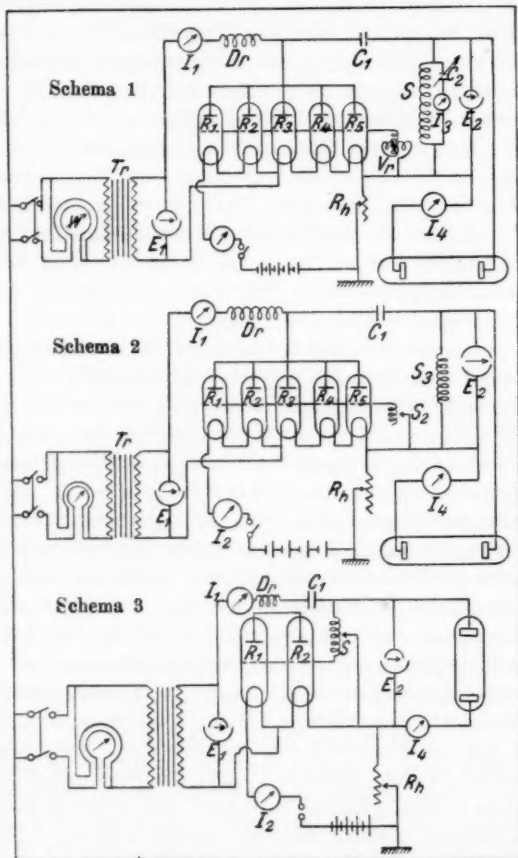
1) Die hier als „ungedämpfte“ Schwingungen bezeichneten, sind im Rhythmus des Transformatorwechselstroms moduliert. Es mögen daher in dieser Arbeit unter ungedämpften Schwingungen die mit Röhren erzeugten, aber modulierten verstanden sein.

Hierin bedeutet  $Tr$  einen Wechselstromtransformator 110 zu 2000 Volt, 2 kW, dessen Wattverbrauch mittels des Wattmeters  $W$  gemessen werden konnte.  $E_1$  ist ein Braunschkes Elektrometer zur Messung der Transformatorhochspannung.  $I_1$  ist ein Hitzdraht-Ampereometer 0—1 Amp.  $R_1$  bis  $R_5$  sind Senderöhren von je 100 Watt der Type RS 17,  $I_3$  ein Hitzband-Ampereometer 0—1 Amp.,  $I_4$  ist ein Hitzband-Wattmeter 0 bis 0,35 (mal 0,1) Watt von Hartmann und Braun.  $E_2$  endlich bedeutet das Elektrometer. Für die Messungen über 350 Volt wurde ein Braunschkes Elektrometer verwendet; für die Messungen bis 350 Volt wurde ein Binantenzeiger-Elektrometer gebraucht, das sich für diese Spannungen noch vorzüglich eignete, nachdem als Aufhängedraht ein geeigneter Kruppendraht eingezogen worden war. Die Meßgenauigkeit beim Binantenelektrometer betrug  $\pm 0,5$  Volt. Die übrigen Bezeichnungen sind ohne weiteres verständlich.

Zur rohen Messung der Frequenz wurde ein alter Resonanzwellenmesser der Type KKW 3 benutzt. Hierbei wurde statt der üblichen mit Helium oder Neon gefüllten Indikatorröhren einfach die Daimon-Blitzschutzlampe benutzt, weil dadurch die Empfindlichkeit des Wellenmessers um ein Vielfaches gesteigert wurde. Zur genauen Messung der Frequenz wurde ein Interferenzwellenmesser gebraucht, der eine Meßgenauigkeit von 1 Proz. hatte und der vor allen Dingen noch sehr schwache Oberwellen des Senders zu beobachten gestattete. Diese sehr unbequeme und umständliche Schaltung in Schema 1 wurde angewendet, da sie erlaubte, bei konstanter Röhrenheizung die Intensität des Entladungsstromes in weiten Bereichen zu verändern, indem die Selbstinduktionen  $S$  und  $V_r$  sowie der Drehkondensator  $C_2$  durch geschickte gleichzeitige Variation so eingestellt werden konnten, daß die Frequenz dieselbe blieb, die Stromintensität aber geändert wurde. Ebenso — und das war das Wichtigste — konnten Wellen gleicher Frequenz und gleicher Intensität bei verschiedener Heizstromstärke erzeugt werden. Es zeigte sich dann, daß über eine gewisse maximale Heizstromstärke nicht hinausgegangen werden durfte, weil dann die Entladungserscheinungen durch die zu groß gewordene Intensität der Oberschwingungen gestört wurden. Unterhalb dieser oberen Grenze konnte man den Heizstrom unbedenklich variieren. Dies er-

möglichte dann die Verwendung der einfacheren Schaltung 2 (vgl. Schema 2).

Schaltung 2 unterscheidet sich von Schaltung 1 nur darin, daß Amperemeter  $I_3$  und Öldrehkondensator  $C_2$  weggelassen



sind — der Drehkondensator ist durch die Kapazität des Elektrometers ersetzt; ferner ist statt des Variometers  $V_3$  einfach eine verschieden anzapfbare Selbstinduktionsspule  $S_2$  in Anwendung gekommen. Zur Veränderung der Stromintensität

wurde die Röhrenheizstromstärke variiert. Zur Variation der Frequenz wurden die Selbstinduktionen  $S_2$  und  $S_3$  mit anderen vertauscht. Bei den Vorversuchen war es oft zweckmäßig, größere Stromintensität zur Verfügung zu haben als bei den Messungen; deshalb wurden bei jenen meist die fünf RS 17-Röhren durch zwei MS 500-Röhren — die die Radoröhrenfabrik Hamburg zur Verfügung gestellt hatte — ersetzt und ein entsprechend größerer Transformator verwendet. Die 500-Watt-Senderöhren MS 500 sind auch in Schema 3 eingezeichnet, das für die Wellen von 50—150 m verwendet wurde.

Schaltung 3 (vgl. Schema 3) ist von Schaltung 2 wenig verschieden. Sie ist die bekannte induktive Spannungsteiler-Schaltung, die sich als besonders günstig für den Wellenbereich von 50—150 m erwies.

#### **Allgemeiner Entladungsverlauf der Hochfrequenz-Glimmentladung**

Um den allgemeinen Verlauf der Hochfrequenz-Glimmentladung zu bestimmen, wurden alle in den obigen Figuren gezeichneten Entladungsröhren benutzt, ferner auch eine Entladungsröhre von 100 cm Länge und einem Elektrodenabstand von 96 cm, die eine lichte Weite von 32 mm hatte. Es wurden Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Argon<sup>1)</sup> untersucht, sowohl mit ungedämpften wie mit gedämpften Schwingungen. Es zeigte sich, daß in dem langen Rohre, in welchem die Rohrweite sehr klein im Verhältnis zum Elektrodenabstand war (1:30), die einzelnen Phasen der Entladung nicht scharf voneinander getrennt waren und verschwommene Übergänge hatten. Dabei zeigte sich auch kein weiterer Unterschied zwischen der Entladung bei gedämpften und der bei ungedämpften Schwingungen als der, daß die Entladung mit ungedämpften bei höheren Drucken einsetzte als diejenige mit gedämpften Schwingungen, und daß die erstere Art der Entladung noch bei tieferen Drucken zu erhalten war als die letztere. Wählte man aber kürzere Röhren, so erhielt man Bedingungen, die für die ungedämpften Wellen einen Entladungsverlauf gaben, der in allen

---

1) Das Argon war in dankenswerter Weise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. zur Verfügung gestellt worden.

Phasen scharf voneinander getrennt war und der sich in wesentlichen Punkten von dem Entladungsverlauf bei gedämpften Wellen unterschied. Im folgenden wird für Stickstoff, Sauerstoff und Luft der Entladungsverlauf bei beiden Arten der Anregung angegeben, um daraus dann den typischen Entladungsverlauf der Hochfrequenz-Glimmentladung abzuleiten. Die Angaben beziehen sich auf ein Rohr mit einer lichten Weite von 30 mm und einem Elektrodenabstand von 10 cm, gelten aber mit Änderung der Zahlenwerte für alle solchen Formen von Entladungsröhren, deren lichte Weite kleiner als der Elektrodenabstand, aber auch nicht zu klein gegenüber diesem ist; ob dabei Innen- oder Außenelektroden verwendet werden, ist für die Art der Entladung gleichgültig.

#### Stickstoff

Bei der Anregung mit gedämpften Wellen (Wellenlänge 450 m) zeigte sich folgender Entladungsverlauf: bei 15 mm Druck ist das Rohr von einer schwachen blauvioletten Funkenentladung erfüllt. Bei weiterer Verdünnung wird die Lichtintensität stärker, die violette Farbe wird in der Mitte immer stärker rot, bis bei etwa 5,5 mm Druck sich die positive Säule leuchtend rot ablöst und an beiden Elektroden das blaue negative Glimmlicht sowie der Faradaysche Dunkelraum deutlich erkennbar sind. Schon bei diesem Druck von 5,5 mm ist starke Fluoreszenz des Glases vorhanden. Bei weiterer Verdünnung breitet sich das Glimmlicht nach beiden Seiten aus, die positive Säule wird kürzer, ihre Farbe immer matter. Der Faradaysche Dunkelraum wird immer kleiner und verschwindet, so daß Glimmlicht und Säule verschwommen ineinander übergehen. Bei weiterer Verdünnung ist die ganze Röhre mit einem verschwommenen blauen Leuchten erfüllt. Bei einem Druck von 0,02 mm wird die Entladung instabil und setzt unterhalb dieses Druckes plötzlich ganz aus.

Bei der Anregung mit ungedämpften Wellen verläuft die Entladung anders: bei 24 mm Druck setzt an der einen Elektrode — die in ohne weiteres verständlicher Weise als Antennenelektrode bezeichnet sei — blauviolette Büschelentladung ein. Bei weiterer Verdünnung bis auf 8 mm vergrößert sich die keilförmige Büschelentladung, erreicht die Erdelektrode,



und es entsteht die positive rote Lichtsäule, die 9 cm lang ist und an beiden Enden durch einen scharf begrenzten Faraday-schen Dunkelraum von dem blauen negativen Glimmlicht abgetrennt ist (*a* in Fig. 5). Selbst bei diesem Druck von 8 mm ist schon schwache Fluoreszenz bemerkbar. Bei weiterer Verdünnung wird die positive Lichtsäule kürzer und das negative Glimmlicht immer stärker. Bei 1,15 mm hat die positive Säule nur noch eine Länge von 3 cm und ist durch einen Dunkelraum

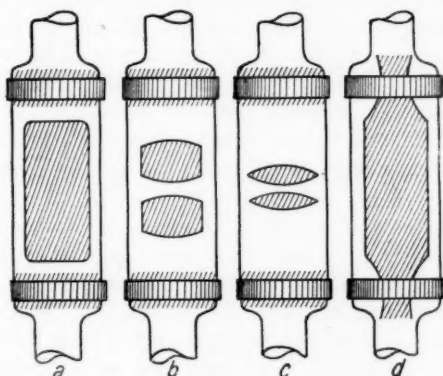


Fig. 5

scharf halbiert. Diese Erscheinung (vgl. *b* in Fig. 5) ist sehr druckempfindlich. Bei 1 mm besteht die positive Lichtsäule aus einer Doppelschicht, vgl. *c* in Fig. 5. Bei weiterer Verdünnung verschwindet diese Doppelschicht. Das Glimmlicht breitet sich weiter aus und erfüllt das ganze Rohr. Bei 0,04 mm löst sich das Glimmlicht von den Außenelektroden los und ist in der Zone der Elektroden stark zusammengeschnürt (*d* in Fig. 5). Bei noch tieferen Drucken ist die Röhre von einem diffusen blauen Leuchten erfüllt, das noch bei 0,001 mm stark ist. Selbst bei 0,0005 mm leuchtet das Rohr noch schwach blau. Bei noch tieferen Drucken hört jede Leuchterscheinung auf.

#### Sauerstoff

Bei gedämpften Schwingungen verläuft die Entladung wie folgt: bei 8 mm Druck sind beide Elektroden mit blauen Lichtbüscheln bedeckt, die bei weiterer Verdünnung wachsen und

sich einander nähern. Bei 5 mm berühren sie sich und es entsteht sofort die 9 cm lange, grünlichweiße<sup>1)</sup> positive Säule und das blaugrüne negative Glimmlicht, welche wieder durch Faradaysche Dunkelräume scharf voneinander getrennt sind. Bei weiterer Verdünnung zieht sich die positive Säule zusammen, das negative Glimmlicht verdrängt den Faradayschen Dunkelraum und hat keinen scharfen Übergang mehr zu der positiven Säule. Bei Verdünnung bis zu 1 mm, wobei besonders starke Fluoreszenz bemerkbar ist, wird die positive Säule ohne merkbare Übergänge durch das negative Glimmlicht ersetzt. Bei tieferen Drucken ist das Rohr von einem diffusen bläulich-grünen Leuchten erfüllt, das unter 0,02 mm plötzlich aussetzt. Bei ungedämpften Schwingungen ist wieder ein anderer Entladungsverlauf analog den Erscheinungen in Stickstoff. Bei 15 mm ist ein blaues Lichtbündel auf der Antennenelektrode sichtbar, bei 13 mm auf beiden Elektroden. Bei 10 mm sind positive Säule und negatives Glimmlicht — scharf durch Faradaysche Dunkelräume getrennt — erkennbar: *a* in Fig. 5. Die positive grünlichweiße Säule hat eine Länge von 9 cm. Bei weiterer Verdünnung verkürzt sich die positive Säule, während das Glimmlicht wächst. Bei 1 mm Druck besteht die positive Lichtsäule nur noch aus einer lichtschwachen, aber deutlich erkennbaren Doppelschicht: *c* in Fig. 5. Dann ist nur noch schwaches Leuchten im Rohr, bis dieses plötzlich aussetzt. Der Sauerstoff muß sehr gut getrocknet sein, da sonst flackernde Einzelschichten auftreten — gleichzeitig beobachtet man dann Wasserstoff im Spektrum. Es treten flackernde Einzelschichten z. B. auch bei den Kohlenwasserstoffen immer auf, wenn Zersetzungen vor sich gehen; doch soll hierüber später berichtet werden.

#### Luft

Bei gedämpften Wellen verlaufen die Entladungserscheinungen völlig analog denen im Stickstoff — nur mit anderen Zahlenwerten; daher erübrigt sich ihre Beschreibung.

1) Die Farbe der positiven Lichtsäule und des negativen Glimmlichtes ist bei der Hochfrequenzentladung oft eine ganz andere als bei der Gleichstrom-Glimmentladung, was wohl auf der Verschiedenheit der elektrischen Anregung beruht.

Bei ungedämpften Wellen ist der Entladungsverlauf folgender: Bei 33 mm Druck setzt an der Antennenelektrode starke blaue Büschelentladung ein, die bei weiterer Verdünnung sich bis zur Erdelektrode ausbreitet, die sie bei 10 mm erreicht, wobei sofort die positive rote Säule sich bildet, die von dem blauen negativen Glimmlicht wieder durch scharfe Faradaysche Dunkelräume getrennt ist. Die positive Säule ist 9 cm lang. Es ist starke Fluoreszenz bemerkbar. Bei weiterer Verdünnung

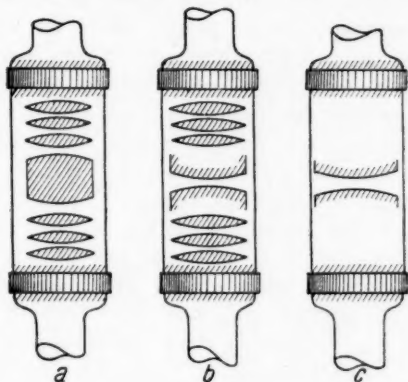


Fig. 6

zieht sich die positive Säule zusammen, während sich das negative Glimmlicht vergrößert.

Bei noch weiterer Verdünnung bis auf 1,5 mm trennt sich von der positiven Säule in der Mitte eine gelbrote Lichtkugel ab; der übrige Teil der Säule besteht aus flackernden, aber deutlich erkennbaren roten Einzelschichten (vgl. *a* in Fig. 6). Bei 1,1 mm erkennt man nur noch eine gelblichrote Doppelschicht in der Mitte, an die sich wieder nach beiden Seiten rote, 1 mm starke flackernde Einzelschichten anschließen (vgl. *b* in Fig. 6). Bei starker Trocknung und Kühlung verschwinden aber auch hier die Einzelschichten. Bei noch weiterer Verdünnung besteht die positive Säule nur noch aus einer schwachen, orangefarbenen Doppelschicht (vgl. *c* in Fig. 6). Bei 0,8 mm ist die positive Säule ganz verschwunden und nur noch starkes negatives Glimmlicht erkennbar. Der weitere Verlauf ist wie

bei der Entladung in Sauerstoff und Stickstoff und braucht daher nicht weiter beschrieben zu werden.

#### Argon

In Argon wurde nur der Entladungsverlauf mit ungedämpften Schwingungen untersucht. Er nimmt folgenden Verlauf: Bei etwa 13 mm Druck setzt die Entladung ein und es entsteht die positive rot-rotgelbe Lichtsäule, die etwa 9 cm lang ist. An beiden Enden zeigen sich die scharf begrenzten Faradayschen Dunkelräume, die die positive Säule von dem negativen blauvioletten Glimmlicht abtrennen. Schon sehr früh zeigt sich schwache Fluoreszenz, die bereits bei 55 mm Druck schwach bemerkbar ist, wenn man nach erfolgter Zündung bei oben erwähntem Druck weiteres Argon zuströmen läßt. Verringert man nun den Druck wieder, so verkürzt sich die positive Lichtsäule, während das negative Glimmlicht sich weiter verschiebt, bis jene schließlich bei 0,7—0,8 mm Druck in zwei gleiche Hälften von je 1 cm Länge zerfällt, um dann gleich darauf vollständig zu verschwinden. Bei noch tieferem Druck von 0,012 mm schnürt sich das diffus gewordene blaurote Leuchten an den Elektroden stark zusammen. Das Leuchten wird immer schwächer, bis es schließlich bei noch tieferem Druck von 0,0001 mm gänzlich aufhört.

#### Allgemeine Form des Verlaufs der Hochfrequenz-Glimmentladung

Die oben geschilderten Entladungserscheinungen in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Argon genügen schon, um die allgemeine Form des Verlaufs der Hochfrequenz-Glimmentladung bei Anregung mit ungedämpften Schwingungen anzugeben. Bei einem Druck von der Größenordnung 15 mm setzt die Büschelentladung ein, die bei weiterer Verdünnung bis zu einigen Millimeter in die Glimmentladung übergeht, wobei die positive Säule scharf durch zwei Faradaysche Dunkelräume von dem negativen Glimmlicht, das von den Elektroden ausgeht, getrennt ist (vgl. *a* in Fig. 5). Bei weiterer Verdünnung bis zu etwa 1 mm ist die positive Säule kürzer geworden und durch einen Dunkelraum getrennt. Dieser Dunkelraum ist typisch für eine reine Hochfrequenz-Glimmentladung in reinen Gasen. In einem reaktionsfähigen Gemisch von Gasen ist dieser Dunkelraum durch

starke örtliche Diffusionserscheinungen oft nicht zu bemerken.<sup>1)</sup> Bei noch weiterer Verdünnung besteht die positive Säule nur noch aus einer dünnen Doppelschicht (vgl. *c* in Fig. 5), die einen Schichtabstand von etwa 1 mm hat, und deren Gesamtdicke 2—3 mm beträgt. Bei stärkerer Verdünnung verschwindet mit dieser Doppelschicht die positive Säule ganz. Das negative Glimmlicht breitet sich weiter aus. Bei einer weiteren Verdünnung bis zu einem Druck in der Nähe von 0,05 mm löst sich das Glimmlicht von den Elektroden — bei Außenelektroden schnürt es sich zusammen (vgl. *d* in Fig. 5). Bei noch tieferen Drucken ist das Entladungsrohr von einem diffusen schwachen Leuchten erfüllt, das erst bei Drucken von unter 0,001 mm verschwindet.

Es sollen schließlich noch einige Einzelheiten angegeben werden, die bei allen Gasen gleichmäßig auftraten und daher nicht besonders jedesmal erwähnt wurden.

*Empfindlichkeit der Entladung.* Innerhalb gewisser Stromdruckbereiche gehört die Entladung zu den „Empfindlichen Entladungen“. Z. B. wird durch Nähern der Hand die positive Säule zurückgedrängt, bis zu einem Augenblick, wo die Hand die Entladungsrohre berührt, alsdann tritt das Entgegengesetzte ein und zwar gelingt ein Anziehen der positiven Säule. An der Berührungsstelle tritt negatives Glimmlicht auf. Es gelingt sogar ein Anziehen der positiven Säule in ein seitliches Ansatzrohr. Ein negatives Glimmlicht bildet sich auch an den Enden einer Röhre aus, wenn die positive Säule aus dem eigentlichen Entladungsraum hinausschießt und von dem Röhrende begrenzt wird.

*Innenelektroden.* Bei Verwendung von Innenelektroden bemerkt man einen sehr kleinen Dunkelraum an den Elektrodenplatten und um die Elektrodenträger, der durch das Glimmlicht vom eigentlichen Faradayschen Dunkelraum getrennt ist. Schließlich beobachtet man bei Innenelektroden noch folgende merkwürdige Erscheinungen: Von den Elektrodenplatten rückwärts über die Elektrodenstangen erstreckt sich das negative Glimmlicht bei gewissen Stromdichten fort; und zwar

1) Dieser charakteristische neue Dunkelraum wurde von dem Verfasser schon am 1. Mai 1926 in der Sitzung des Gauvereins Rheinland-Westfalen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Münster i. W. mitgeteilt.

weist dieser Überzug kleine Unterbrechungen auf, so daß die ganze Stange mit kleinen Lichtpunkten bedeckt ist. Das Aussehen der Stange erinnert lebhaft an die Leuchterscheinung bei einem größeren Quarzresonator. Bei diffusem Leuchten (Druck: 0,001 mm Hg) zeigt sich, daß bei Berührung der Glaswand des Innenelektrodenrohres ein Aufglitzern des Antennen-elektrodenstabes eintritt, aber nur dann, wenn die Berührung längs des Stabes stattfindet.

*Einfluß eines Magnetfeldes.* Bringt man die Entladungsröhre in ein Magnetfeld, und zwar so, daß die Richtung des Magnetfeldes senkrecht zur Rohrachse steht, so macht man folgende wichtige Beobachtungen: Ist das Feld genügend groß (z. B. mehrere hundert Gauss), so wird die positive Säule abgestoßen und sogar bis an die Glaswandung gedrückt, während der gegenüberliegende Teil der Entladungsröhre — also die Seite, welche dem Magnetpol zugekehrt ist — frei von jeder Leuchterscheinung ist. Dies gelingt noch bei verhältnismäßig hohen Drucken; nur wirken die „empfindlichen“ Erscheinungen mit, über die oben berichtet wurde, so daß dadurch die Entladungsform unklar wurde. Bei niedrigeren Drucken, z. B. bei einer Länge der positiven Säule von etwa 4 cm, wurde durch Einschalten des Magnetfeldes (diesmal eines schwächeren) die positive Säule erstens verlängert, und zweitens wurden die Enden der positiven Säule senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes und senkrecht zur Rohrachse so verdreht, daß das Lot auf ein Ende der positiven Säule senkrecht auf der Richtung des Magnetfeldes stand und einen spitzen Winkel mit der Rohrachse bildete. Man konnte durch geeignete Wahl des Magnetfeldes und des Druckes auch erreichen, daß das negative Glimmlicht in derselben Weise und mit demselben Winkel gedreht wurde. Durch Umkehrung des Magnetfeldes wurde auch die Richtung der Drehung der positiven Säule und des Glimmlichtes umgekehrt. Ein Umpolen der Elektroden hatte — wie zu erwarten war — gar keinen Einfluß. Bei Drucken unter etwa 1—2 mm hatte das Magnetfeld — abgesehen von der Drehung und einer Abstoßung von dem Magnetpol — dieselbe Wirkung, die eine Erhöhung des Druckes gehabt haben würde. Dies ist ja auch zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die Ionisierungswirkung der Elektronen durch das Magnetfeld ja

bei den niedrigeren Drucken wesentlich vergrößert wird. Die Elektronenbahnen werden durch das Magnetfeld sehr stark gekrümmt, so daß erstens viel mehr Elektronen wirklich in der Entladungsbahn bleiben und zweitens wird durch die Krümmung der Elektronenbahnen die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes von einem Elektron mit einem Gasatom oder Gasmolekül vergrößert. Diese Wirkung des Magnetfeldes ist von großer experimenteller Bedeutung. Es ist nämlich dadurch möglich, den Druckbereich, in dem man leuchtende Entladungen erhalten kann, ganz erheblich nach tieferen Drucken hin zu erweitern, so daß man Spektralbeobachtungen in Druckbereichen machen kann, in denen man bisher im Laboratorium keine Untersuchungen machen konnte und die nur durch die Beobachtung gewisser Sterne möglich waren.<sup>1)</sup> Diese Wirkung des Magnetfeldes zeigt sich auch in folgenden Beobachtungen: Bei Drucken, bei denen im allgemeinen keine positive Säule zu erhalten ist, gelingt dies mit Hilfe des Magneten. Es gelang z. B. mit einem recht schwachen Magneten, schon eine positive Säule noch bei 0,05 mm zu erzeugen. Es ist natürlich die Einwirkung des Magneten auf die Entladung um so geringer, je schwächer das magnetische Feld ist. Bei einem Druck von unter 0,001 mm Hg, wobei sich überhaupt keine Entladung mehr zeigte, bemerkte man beim Einschalten des Magnetfeldes ein kurzes Aufleuchten.

Die oben geschilderte Form des Entladungsverlaufs gilt für alle die Glimmentladungen, die mit ungedämpften Schwingungen einer Frequenz erzeugt werden und bei denen so große Spannungen und Intensitäten angelegt und solche Entladungsröhre verwendet werden, daß die einzelnen Phasen der Entladung scharf voneinander getrennt sind. Als Kriterium für diese scharfe Trennung der einzelnen Entladungsphasen kann das Verschwinden der positiven Säule dienen, das vor dem Verschwinden der Faradayschen Dunkelräume eintreten muß. Dazu kommt bei reinen Gasen noch als Kriterium die Bildung einer Doppelschicht kurz vor dem Verschwinden der positiven Säule. Daß diese allgemeine Form der Hochfrequenz-Glimmentladung bisher noch nicht erkannt wurde, erklärt sich daraus,

1) Diese Anwendung der Wirkung des Magnetfeldes wird bei einer späteren Arbeit über das Hg-Spektrum bei tiefen Drucken verwendet werden.



daß bei den vorliegenden Arbeiten mit Röhrengeneratoren nie genügend große Energien verwendet wurden.

#### Die Glasfluoreszenz

Das Auftreten der Glasfluoreszenz ist bei der Hochfrequenzentladung gänzlich verschieden von den sonstigen Entladungen. Während bei Gleichstrom die Glasfluoreszenz erst weiter unter 1 mm auftritt, ist bei Anregung mit Hochfrequenz die Fluoreszenz schon bei mehreren Millimetern zu beobachten. Es wurde unter geeigneten Bedingungen noch sehr starke Fluoreszenz in Luft bei 10 mm, in Sauerstoff bei 3 mm, ja im Stickstoff sogar bei 20 mm und in Argon bei 55 mm beobachtet. Bei der Hochfrequenz-Glimmentladung trat die Glasfluoreszenz — bei den verwendeten Spannungen bis 2000 Volt und im Wellenlängenbereich von 50 m bis 3000 m — überhaupt nur so lange auf, als Leuchterscheinungen in der Röhre zu beobachten waren. Dies war sowohl bei Innen- wie bei Außenelektroden der Fall. Die Fluoreszenz des Glases ist also bei den angegebenen Spannungen und Frequenzen bedingt durch das Vorhandensein von Gasresten. Dies erklärt sich wohl folgendermaßen: Die Elektronenstrahlen, welche die Glasfluoreszenz bewirken, stammen nicht aus der Kathode — wenigstens nicht primär —, sondern bilden sich aus den Elektronen, die durch Stoßionisation innerhalb des Gases frei werden. So lange starke Stoßionisation stattfindet, so lange sind auch viele freie Elektronen vorhanden und damit auch Fluoreszenz. Ebenso ist natürlich bei starker Ionisation auch Leuchten des Gases zu erwarten, d. h. aber: die Glasfluoreszenz kann nur auftreten, wenn gleichzeitig Leuchterscheinungen zu beobachten sind. Sekundäre Kathodenstrahlen können und werden natürlich auch an der Glasfluoreszenz beteiligt sein; denn auch diese werden ja bedingt durch die Gasreste, indem sie entweder durch Ionen- bzw. Elektronenstöße auf die Elektroden oder durch Lichteffekt an den Elektroden ausgelöst werden. Primäre Kathodenstrahlen aber treten bei den obigen Bedingungen nicht auf. Dies erklärt sich wohl so: Innerhalb einer Halperiode einer Schwingung erhält ein an der Oberfläche der Elektrode befindliches Elektron eine — veränderliche — Beschleunigung in Richtung des Austritts aus der Kathode.



Würde diese Beschleunigung denselben Richtungssinn beibehalten, dann würde das Elektron, falls die Feldstärke überhaupt zur Loslösung ausreicht, die Kathode verlassen, — bei entsprechendem Vakuum auf ein Glasmolekül treffen und dort einen Quantensprung — und dadurch dann Fluoreszenz — hervorrufen. Nun kehrt aber die Beschleunigung in der nächsten Halbperiode ihren Richtungssinn um. Hat daher das Elektron in der ersten Halbperiode die Glaswand nicht erreicht, dann wird es auf die Elektrode zurückgeworfen. Es ist daher die Zeit entscheidend, welche ein Elektron braucht, um die Glaswand zu erreichen. Diese Zeit setzt sich nun zusammen aus der Loslösungszeit des Elektrons von der Elektrode und der Dauer des Weges von der Elektrode bis zur Glaswand. Diese Zeit wiederum ist abhängig von der angelegten Spannung. Mit wachsender Spannung wächst ja auch die Beschleunigung, und damit verringert sich diese Zeit. Bei genügend hohen Spannungen muß also Glasfluoreszenz auch bei ganz tiefen Drucken auftreten. Es wird eine ganz bestimmte Spannung für jede Frequenz gerade nötig sein, um die Glasfluoreszenz zu erregen, denn die Beschleunigungsdauer in einer Richtung ist ja allein abhängig von der Frequenz. Es ergibt sich so vielleicht eine experimentelle Methode, um die Loslösungsgesetze eines Elektrons von einer Metallelektrode zu untersuchen, in dem nämlich bei tiefem Druck für jede Frequenz die Spannung gesucht wird, bei welcher gerade Fluoreszenz auftritt. Die Frequenzabhängigkeit dieser Spannung müßte dann nähere Aufschlüsse über die Loslösung eines Elektrons von einer Metallelektrode geben.

#### Die Hochfrequenz-Glimmentladung in Wasserstoff

Neben den oben kurz berichteten qualitativen und orientierenden Untersuchungen in Luft, Sauerstoff und Stickstoff wurde die Hochfrequenz-Glimmentladung in Wasserstoff quantitativ exakt untersucht. Vor den Meßergebnissen soll zuerst die Art der Entladung in Wasserstoff geschildert werden. Der Entladungsverlauf in Wasserstoff mit gedämpften Schwingungen ist bekannt und bietet nichts Interessantes; er ist im übrigen genau der gleiche wie der oben beschriebene in Sauerstoff, Stickstoff und Luft bei Anregung mit gedämpften Schwingungen.

Verwendet man dagegen ungedämpfte, wenn auch modulierte Schwingungen genügender Intensität, so ist der Entladungsverlauf ein völlig neuer. Bei einem Druck von etwa 5 mm<sup>1)</sup> hat sich die positive rosafarbene Lichtsäule von dem negativen blauen (genauer blaurosa) Glimmlicht gelöst und ist von ihm durch scharfe Faradaysche Dunkelräume getrennt. Die positive, 9 cm lange Säule ist klar und deutlich geschichtet. Die Säule besteht aus einer großen Reihe von Doppelschichten — 10 oder mehr Doppelschichten —, die scharf voneinander getrennt sind (vgl. *b* in Fig. 7, Taf. XVIII). Bei weiterer Verdünnung verschwindet eine Doppelschicht nach der anderen (vgl. *c* und *d* in Fig. 7). Schließlich besteht die positive Säule nur noch aus einer Doppelschicht (vgl. *e* in Fig. 7), die vor dem Verschwinden aus Rosa in Goldgelb umschlägt. Dann beginnt wieder die allgemeine Form der Hochfrequenz-Glimmentladung. Bei noch tieferen Drucken ist nur noch negatives Glimmlicht zu bemerken (*f* in Fig. 7), das sich dann bei weiterer Verdünnung von der Elektrode ablöst bzw. von der Elektrode eingeschnürt wird (*g* in Fig. 7). Schließlich ist die Röhre von einem diffusen bläulichen Leuchten erfüllt, und bei etwa 0,0001 mm setzen die Leuchterscheinungen aus.

Bei Wellen unter 60 m verläuft die Entladung wie bei den langen von 70—3000 m von Phase *a* bis Phase *d*. Nun aber ist die Bildung der einen Doppelschicht mit der Ablösung des negativen Glimmlichtes von den Elektroden (*g* in Fig. 7) verbunden, d. h. es tritt die Erscheinung *a* in Fig. 8, Taf. XIX auf. Bei weiterer Verdünnung folgt dann das diffuse Leuchten Phase *h* der Fig. 7. Diese Erscheinung bei kurzen Wellen konnte im Gebiete langer Wellen durch Verwendung engerer Rohre reproduziert werden. Es gelang, durch Erhöhung der Stromdichte und durch Verwendung eines Rohres von der halben lichten Weite (15 mm) genau dieselbe Entladungsform (*b* in Fig. 8) hervorzurufen. *c* in Fig. 8 zeigt eine Phase der geschichteten Entladung im gleichen Rohre.

*Es existiert also eine geschichtete Hochfrequenzentladung in Wasserstoff. Wann tritt nun diese Schichtung auf? Zuerst*

1) Die im folgenden gegebenen Beobachtungen beziehen sich auf Rohre von 30 mm lichter Weite und 10 cm Elektrodenabstand, Innen- wie Außenelektroden.

wurde untersucht, ob die Schichtbildung abhängig von der Rohrform sei. Um dies festzustellen, wurden sämtliche Rohre der Fig. 3 untersucht, die alle Außenelektroden in Form von Messingringen oder Stanniolkappen besaßen. In sämtlichen Rohren konnte die Schichtentladung mit prächtig ausgebildeten Doppelschichten hervorgerufen werden. Die Rohrweite wurde dabei von dem fast kapillaren Rohre von 1,5 mm lichter Weite bis zu dem 1-Literkolben (a) mit einem Durchmesser von etwa 120 mm lichter Weite variiert, ohne die Schichtenbildung zu stören. Auch Biegungen paßte sich diese Hochfrequenz-Schichtentladung an, wie an dem gebogenen Rohr *e* der Fig. 3 beobachtet wurde. Auch in den Krümmungen waren die Doppelschichten scharf ausgeprägt, nur in der Nähe des Punktes, an dem die beiden Rohrteile dicht nebeneinander lagen, setzt die Schichtung durch gegenseitige statische Störung aus.

Die Bildung der Schichten konnte nun von der Reinheit des Gases abhängen. Bei sehr reinem Wasserstoff waren klare, scharfe Doppelschichten vorhanden, die eine rosa Farbe zeigten. So fand ja auch Neubert<sup>1)</sup> bei Gleichstrom in sehr reinem Wasserstoff eine weite, rote Schichtung, deren Farbe bei Verunreinigung in enge, blaue Schichtung überging. Ebenso enthält die Farbe unserer Hochfrequenz-Schichtentladung mehr Blau, wenn zu dem Wasserstoff andere Gase — z. B. Stickstoff oder Luft hinzugefügt werden. Aber selbst bei sehr großen Verunreinigungen wurde die Doppelschichtentladung in Wasserstoff gefunden. Bei besonders großen Verunreinigungen, z. B. mit Wasserdampf, hört die Schichtung aber auf, die Farbe der Säule ist dann zuerst weißlich, dann purpurrot und zeigt nur schärfstes Balmerpektrum, also höchst Konzentration von atomarem Wasserstoff.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtung von der Art der elektrischen Anregung ergab folgendes: Die Dämpfung der Schwingungen verhindert nicht das Auftreten der Schichtentladung. Die meisten Untersuchungen wurden ja mit Schwingungen gemacht, die im Rhythmus des Wechselstrom-Hochspannungstransformators (etwa 50 Perioden) gedämpft waren. Wurde — in Ermangelung einer genügend starken Hochspannungsbatterie — eine gute Gleichrichteranlage zwischen

1) P. Neubert, Phys. Ztschr. 15. S. 430. 1914.

Wechselstrom-Hochspannung und Röhrengenerator geschaltet — z.B. eine Neon-gefüllte Gleichrichterröhre —, so änderte sich weder an den Entladungserscheinungen, noch an den sonstigen Verhältnissen das geringste, trotzdem der Wechselstrom so gut gleichgerichtet war, daß die im Rhythmus von 50 Perioden auftretende Diskontinuität der Entladung aufhörte und im rotierenden Spiegel nur noch die Diskontinuität innerhalb der Wellenfrequenz zu bemerken war. Später wurde dann die Entladung nochmals mit reinen hochfrequenten Schwingungen untersucht, die mit einer kleineren Röhre erzeugt werden, für deren Betrieb eine neu beschaffte Hochspannungsbatterie verwendet wurde. Es war nun zu vermuten, daß das Auftreten der Schichtentladung von der Kurvenform der Schwingungen abhing. Es wurde daher die Sinusform der Röhrenschwingungen durch Überheizen der Glühfäden der Senderöhren verzerrt, so daß in dem Interferenzwellenmesser starke Oberschwingungen gemessen werden konnten, und es ergab sich eine immer stärkere Verschwommenheit der Entladung, die so weit getrieben werden konnte, daß die Entladung scheinbar ungeschichtet wurde. Es scheint also die Sinusform oder annähernde Sinusform der Schwingungen die Hauptbedingung für das Auftreten der geschichteten Entladung zu sein. Dazu kommt natürlich das Vorhandensein einer genügend großen Intensität — von der Größenordnung 10 Milliampere — und genügende Potentialdifferenz — mehrere 100 Volt an der Röhre. Nachdem die Bedingungen für das Auftreten der Schichtentladung festgestellt waren, wurden die Art und das Aussehen der Schichtung näher untersucht. Es treten bei Wasserstoff immer nur Doppelschichten auf. Einfache Schichten zu erhalten ist unmöglich, es sei denn dadurch, daß man die elektrischen Verhältnisse so einreguliert, daß die Doppelschichten ineinander verschwimmen und oberflächlich als breite Einzelschichten erscheinen. Eine solche Entladungsform als Einzelschichtentladung zu bezeichnen, wäre natürlich eine Selbsttäuschung. Daß bei der Hochfrequenz-Glimmentladung die weite, rote Schichtung<sup>1)</sup> immer nur aus Doppelschichten besteht, scheint die Theorie R. Holms<sup>2)</sup> zu stützen,

1) P. Neubert, Ann. d. Phys. 42. S. 1487. 1913.

2) R. Holm, Phys. Ztschr. 25. S. 497. 1924.

der annimmt, daß die von Neubert gefundene weite, rote Schichtung in sehr reinem Wasserstoff aus zusammengeballten Schichtpaaren bestände und eine weite Einzelschichtung nur vortäusche. Die Äquipotentialflächen der Schichten sind — wie aus den Aufnahmen der Fig. 7 ersichtlich — konvex gegen die Elektroden und ebenfalls konvex gegen den trennenden Dunkelraum. Die scharf begrenzte Seite jeder Einzelschicht einer Doppelschicht ist immer die Grenze gegen den die beiden Hälften trennenden Dunkelraum. Wenn man in Analogie zur Gleichstromentladung diese Seite der Schicht als Schichtkopf bezeichnet, erscheint der trennende Dunkelraum die Funktion einer Kathode auszuüben. So deutet ja auch Holm<sup>1)</sup> den Dunkelraum innerhalb einer — bei der Gleichstromentladung auftretenden — Doppelschicht als Raumladungsschichtkathode. Der andere Teil der Schicht ist meistens saumartig verschwommen, kann aber auch scharf begrenzt sein. Die Farbe des Saumes ist immer die gleiche wie diejenige des Schichtkopfes. Die Farbe der Schichtung ist bei reinem Wasserstoff unter normalen Bedingungen rosa. Diese Rosafärbung ist hauptsächlich bedingt durch das starke Auftreten der Fulchergruppe im Rot. Unter gewissen Bedingungen ist die Farbe der Schichtung blau; doch soll darüber in einer besonderen Arbeit berichtet werden, die eingehende Untersuchungen des Spektrums der Hochfrequenz-Glimmentladung in Wasserstoff enthalten wird. Diese spektroskopischen Untersuchungen stehen unmittelbar vor dem Abschluß und werden in der allernächsten Zeit zusammen mit einer eingehenderen Deutung der Schichtentladung veröffentlicht werden.

Die Schichtdicke längs der Röhre ist natürlich vom Druck abhängig. Eine Abhängigkeit, die etwa dem Goldsteinschen Gesetz folgte, ist aber nicht vorhanden. Eine eindeutige Festlegung der Abhängigkeit der Schichtlänge von Druck, Rohrweite und Stromdichte gelang bisher wegen der sehr kleinen Änderungen der Schichtdicke nicht. Die Abhängigkeit der Schichtung selbst vom Druck besteht natürlich darin, daß bei abnehmendem Druck eine Doppelschicht nach der anderen verschwindet. Ein tabellarisches Beispiel ist unten bei den Meßergebnissen gegeben. Sehr schön ist dies aus den Aufnahmen der Fig. 7 zu ersehen, die bei gleichem Elektroden-

abstand, gleicher Stromstärke und bei abnehmendem Druck aufgenommen sind. Das Verschwinden einer Doppelschicht geht so vor sich: Die anfangs vorhandenen Doppelschichten rücken bei Druckverminderung näher zusammen; bei noch weiterer Druckverminderung ist das Entladungsbild ganz verschwommen. Erniedrigt man den Druck noch mehr, dann treten plötzlich wieder ganz scharfe Doppelschichten auf, deren Zahl nun aber  $n - 1$  ist. Ebenso wie man die Zahl der Doppelschichten bei konstantem Elektrodenabstand durch kontinuierliche Druckverminderung immer um je eine vermindern kann, ist es möglich, dies bei konstantem Druck durch allmähliche Verkleinerung des Elektrodenabstands zu bewirken. Die Aufnahmen der Fig. 9, Taf. XX, die bei konstantem Druck, konstanter Frequenz und konstanter Stromstärke gemacht sind, zeigen dies aufs deutlichste. Eine Abhängigkeit der Schichtung von der Frequenz konnte in dem Bereich von 60 m bis 3000 m Wellenlänge nicht gefunden werden.

Den Einfluß eines senkrecht zur Rohrachse verlaufenden Magnetfeldes ersieht man wieder aus folgendem: Bei relativ niedrigem Druck und solchen Strombedingungen, daß die positive Säule aus zwei Doppelschichten bestand, wurden durch Einschalten eines schwachen Magneten die Schichten so gedreht, daß die Ebene der Schichten nicht mehr senkrecht zur Rohrachse stand, sondern mit dieser einen spitzen Winkel bildete. Diese Drehung war abhängig von der Stärke des Magnetfeldes. Waren die Doppelschichten vor Einschalten des Magneten sehr scharf ausgeprägt, so wirkte der Magnet — außer der Drehung — auch noch derart, daß die eine Hälfte der Schichten sich gegenseitig anziehen, während der andere Teil weiter auseinander gedrückt wird, also eine Abstoßung zeigt. Wurden die Strom-Druckverhältnisse so gewählt, daß die Doppelschichtung nicht klar, sondern verschwommen auftrat, so konnte man durch ein passend gewähltes schwaches Magnetfeld die verschwommene Doppelschichtung in eine scharf begrenzte Doppelschichtung überführen. Bei stärkeren Magnetfeldern wurde durch Einschalten des Magnetfeldes die Anzahl der Doppelschichten vergrößert. War z. B. bei einem Druck von etwa 1 mm Hg nur eine Doppelschicht zu sehen, so traten nach Einschalten des Magnetfeldes 4 Doppelschichten auf.

## Die elektrischen Messungen in Wasserstoff

Zur Orientierung über den quantitativen Verlauf der Potentialverhältnisse der Hochfrequenz-Glimmentladung wurden zuerst *Spannungsdruckkurven* aufgenommen und bei diesen zugleich die auftretenden Entladungserscheinungen beobachtet. Dies geschah sowohl mit Innen- wie mit Außenelektroden, bei verschiedenen Frequenzen und verschiedenen Stromstärken. Der Meßverlauf war folgender: Bei einer konstanten Frequenz, einem konstanten Elektrodenabstand und bei konstanter Stromstärke, die durch Veränderung der Heizstromstärke der Senderröhren reguliert wurde, wurden bei verschiedenem Drucke die zugehörigen Spannungen an den Elektroden gemessen und die dazugehörigen Entladungserscheinungen notiert.

Tab. 1 und 2 geben Beispiele einer solchen Messung.

Tabelle 1

 $\lambda = 450$ 

Tabelle 2

35 MA.

Innenelektroden

35 MA.

Außenelektroden

Druck in mm	effekt. Volt	Länged. Schicht. in cm	Schichtung	Druck in mm	effekt. Volt	Länged. Schicht. in cm	Schichtung
2,0	308	6,0	10 DT.	4,45	725	9,5	14 DT.
1,9	305	5,6	9 "	3,45	665	9,0	12 "
1,77	300	4,8	8 "	2,37	610	8,0	11 "
1,63	299,5	4,3	7 "	1,85	590	7,0	9 "
1,54	299	4,0	6 "	1,80	570	5,0	7 "
1,48	298,5	3,8	5 "	1,08	585	4,0	6 "
1,38	297	3,2	4 "	0,8	595	2,0	4 "
1,25	298,5	2,0	3 "	0,75	610	1,5	3 "
1,18	302,5	1,0	2 "	0,67	620	1,0	2 "
1,13	364		1 "	0,52	630		1 "
1,02	310		negatives	0,41	640		1 "
0,695	350		Glimmlicht	0,202	750		negatives
				0,05	1060		Glimmlicht

In den Tabellen bedeutet DT. die Zahl der Doppelschichten.

Diese Tabellen ergeben einen sehr guten Überblick über die einzelnen Phasen der Entladung. Der Verlauf der Spannungsdruckkurven bei konstanter Stromstärke ist der von der Gleichstrom-Glimmentladung bekannte. Die Form der Kurven ist ja hier auch durch folgende Verhältnisse bedingt: Durch Verringerung des Druckes vergrößert sich die freie Weglänge



der Elektronen und damit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron auf einer freien Weglänge Ionisationsenergie erhält. Es sinkt damit die Spannung, die zur Aufrechterhaltung der Stromstärke nötig ist. Die Kurve muß also fallen. Nun nimmt aber auch die Ionisierungswirkung mit weiterer Druckverminderung zuerst langsam, und dann rapide ab, da ja auch die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes von einem Elektron mit einem Gasatom immer kleiner wird. Dies würde eine

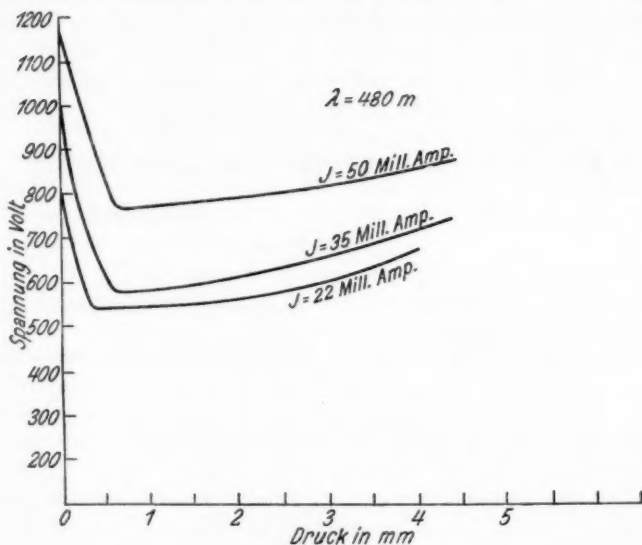


Fig. 10

Spannungserhöhung bewirken. Die Verminderung der Ionisierungswirkung kann zunächst wegen ihrer Kleinheit die Spannungserniedrigung durch die Erhöhung der freien Weglänge nicht aufheben. Bei tieferen Drucken aber überwiegt sie dann diese Spannungserniedrigung immer mehr, und die Kurve steigt wieder an. Wegen der sehr schnellen Verringerung der Ionisierungswirkung bei kleineren Drucken ist der Wiederanstieg der Kurven ein sehr steiler. Fig. 10 gibt als Beispiel der Spannungsdruckkurven eine Kurvenschar, die bei konstanter Wellenlänge (480 m), aber bei verschiedenen Stromstärken (22



bis 50 effektive MA.) aufgenommen wurde. Die Werte beziehen sich auf ein Außenelektrodenrohr. Die Form der Kurven ist aus der Figur deutlich ersichtlich. Man erkennt sofort, daß mit Erhöhung der Stromstärke die Spannung für jeden Druck wächst. Mit wachsender Stromstärke verschiebt sich das Minimum der Kurve nach höheren Drucken hin. Auch dies ist ohne weiteres verständlich aus der Wirkung der Verminderung der Ionisierungswirkung bei Verringerung des Druckes, die sich bei höheren Stromstärken eher bemerkbar machen muß. Die Abhängigkeit des Spannungsverlaufs von der Frequenz

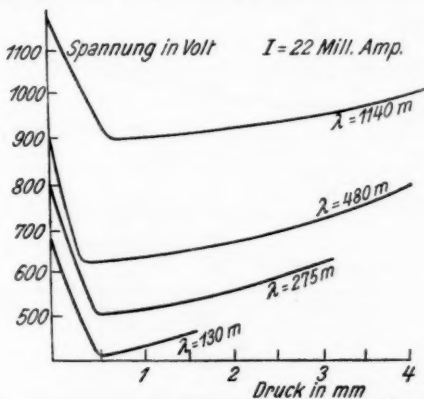


Fig. 11

erkennt man in der Fig. 11, die eine Schar von Kurven darstellt, welche bei gleicher Stromstärke (22 effektive Milliampere), aber verschiedenen Frequenzen (130 m, 275 m, 480 m, 1140 m) mit einem Außenelektrodenrohr aufgenommen wurde. Mit wachsender Frequenz sinkt die Spannung für jeden Druck. Das heißt aber, daß die Spannungsdifferenz, die nötig ist, um bei einem bestimmten Gasdruck eine bestimmte Entladungsstromstärke zu erhalten, mit wachsender Frequenz sinkt. Dies ließe sich aus der Vergrößerung der Ionisierungswirkung durch die Vergrößerung der Frequenz vielleicht folgendermaßen erklären: Je höher die Frequenz wird, um so öfter nimmt ein Elektron in der Zeiteinheit die nötige Ionisierungsenergie auf. Es wird also bei steigender Frequenz mit einem größeren Umsatz an

Ionisierungsenergie zu rechnen sein, wodurch sich die Stromstärke erhöht, so daß für eine gleiche Stromstärke eine geringere Spannung notwendig ist.

#### Die Charakteristik der Hochfrequenz-Glimmentladung

Zur Bestimmung der Charakteristik der Hochfrequenz-Glimmentladung wurden Stromspannungskurven bei einer Reihe

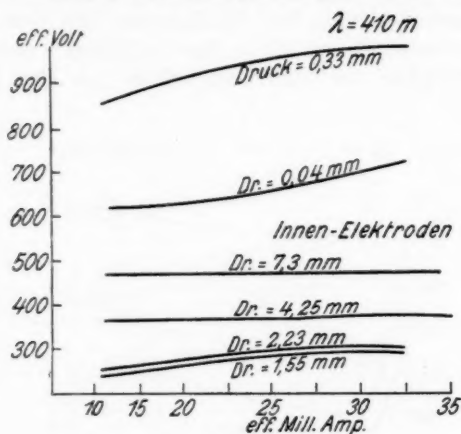


Fig. 12

verschiedener Drucke und Frequenzen mit Innen- wie Außenelektrodenröhren aufgenommen. Der Kurvenverlauf bei Innen- und Außenelektroden ist der gleiche, nur ist jeder Spannungswert für Innenelektroden kleiner als für Außenelektroden. Fig. 12 stellt eine Schar von Stromspannungskurven — mit Innenelektroden aufgenommen — dar, welche bei konstanter Frequenz  $\lambda = 410 \text{ m}$  bei verschiedenen Drucken aufgenommen wurden. Die Charakteristiken bei verschiedenem Druck laufen nahezu parallel.<sup>1)</sup> Das Spannungsniveau der Charakteristiken sinkt zuerst mit abnehmendem Druck, um dann bei tieferen Drucken umzukehren und schnell zu steigen. Nach dem Verlauf der Spannungsdruckkurven gleicher Stromstärke ist dies ja auch ohne

1) Leider war es mangels geeigneter Meßeinrichtungen noch nicht möglich, den Teil der Charakteristik für niedrigere Stromstärke aufzunehmen.

weiteres verständlich. Bei höheren Frequenzen  $\lambda = 110$  m ist der Verlauf des Spannungsniveaus der Charakteristiken der gleiche (vgl. Fig. 13); dagegen laufen hier die Charakteristiken nicht mehr nahezu parallel, sondern es wird der Winkel der Charakteristik mit der Abszissenachse immer größer mit abnehmendem Druck. Die Charakteristiken schneiden sich. Eine Erklärung dieser Erscheinung muß zurückgestellt werden, bis wirkliche Präzisionsmessungen vorliegen, die wegen Mangels an flüssiger Luft hier noch nicht zu erreichen waren. Die Frequenzabhängigkeit der Charakteristiken ist schon in der Frequenzabhängigkeit der Spannungsdruckkurven konstanter

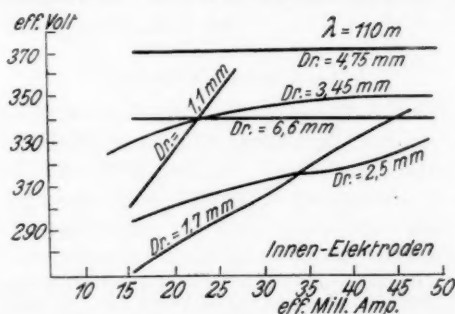


Fig. 13

Stromstärke enthalten und braucht daher nicht noch besonders dargelegt zu werden. Die Charakteristik der niedrigeren Frequenz liegt über derjenigen höherer Frequenz, wofür dieselbe Erklärung gilt wie bei den Spannungsdruckkurven. Eine Hysteresis der Charakteristik wurde nie beobachtet.

#### Die Zündspannung in Wasserstoff

Auf die Messung der Zünd- und minimalen Brennspannungen wurde von vornherein kein Wert gelegt, da diese weitgehend durch die Arbeiten von C. Gutton und F. Kirchner<sup>1)</sup> bekannt sind. Kirchner betont schon, daß die Zündspannungen sehr durch Zufälligkeiten bestimmt sind und daß den Zündspannungsmessungen keineswegs derselbe Wert beizu-

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 77. S. 287. 1915.

messen ist wie denjenigen der minimalen Brennspannungen. Wie richtig Kirchners Auffassung ist, beweist die Fig. 14. Es gelang hier, die Abhängigkeit der Zündspannungskurven

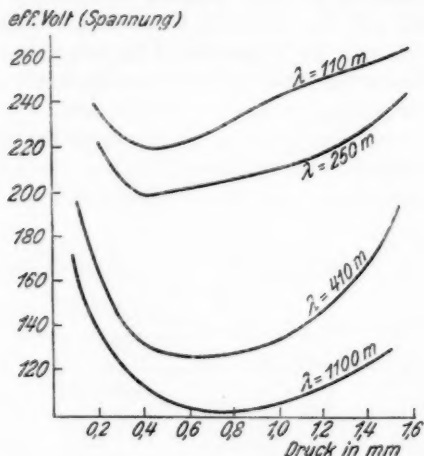


Fig. 14

von der Frequenz gänzlich umgekehrt zu erhalten, wie sie durch die Arbeiten von C. Gutton für die Zündspannungen und die erschöpfende Arbeit von F. Kirchner über die

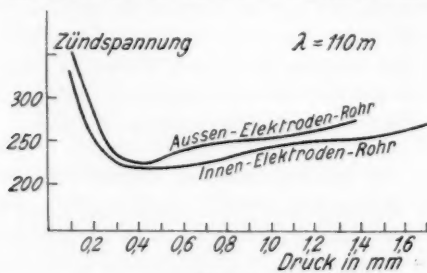


Fig. 15

minimalen Brennspannungen feststeht. In Fig. 14 liegen die Kurven höherer Frequenz sämtlich höher als diejenigen niedriger Frequenz. Die in Fig. 14 dargestellte Abhängigkeit der Zündspannung von der Frequenz kann nach

allen vorliegenden Ergebnissen nur eine vorgetäuschte sein. Auch die Labilität der Zündspannungen, die Kirchner beobachtet hatte, konnte im Gebiete kleiner Elektrodenentfernungen und -spannungen bestätigt werden. Bei großen Elektrodenabständen wird der Gang der Zündspannung völlig regelmäßig. Die Abhängigkeit der Zündspannung von der Art der Elektroden zeigt Fig. 15, welche zwei Kurven darstellt, von denen eine mit einem Innenelektrodenrohr und die andere mit einem Außenelektrodenrohr aufgenommen wurde. Der einzige Unterschied zwischen Innen- und Außenelektrodenrohr besteht darin, daß die Kurve für das Außenelektrodenrohr ganz oberhalb derjenigen mit Innenelektroden liegt, was ja ohne weiteres verständlich ist.

#### Die Schichtpotentiale

Um die Schichtpotentiale in Wasserstoff zu bestimmen, wurde, da Sondenmessungen zu große Fehlerquellen enthalten, folgende Meßmethode angewandt: Bei scharf voneinander getrennter Schichtung und bei einer konstanten Stromstärke wurde der Potentialabfall am Rohr gemessen. Dann wurden die Elektroden einander so weit genähert, daß gerade eine Doppelschicht verschwand, und der Spannungsabfall nun gemessen. Das Schichtpotential — welches hier als Spannungsabfall längs einer Doppelschicht definiert sei — muß dann die Differenz der beiden Gesamtpotentiale sein. Zuerst wurden diese Messungen mit einem Außenelektrodenrohr gemacht. Hier wurde die reine rosa Schichtung untersucht, jedoch waren hier die Ergebnisse nicht sehr befriedigend, da erstens die Genauigkeit der Messung schon dadurch einbüßte, daß die Gesamtpotentiale recht groß bei Außenelektroden sind, wodurch die relativ kleine Differenz der Potentiale prozentuell schlechter zu bestimmen war, als bei den geringeren Gesamtpotentialen bei Innenelektroden; zweitens aber waren die so erhaltenen Werte nicht völlig übereinstimmend, was durch die Ungleichförmigkeit des Glaswiderstandes und vor allem des Kontaktes verursacht wurde. Bei Stromstärken, wie sie oben zur Bestimmung der Spannungsdruckkurven usw. verwendet wurden, erhielt man völlig unbrauchbare Werte. Ging man dagegen zu sehr niedrigen Stromstärken über, so erhielt man

Werte, die ziemlich übereinstimmten. Von 100 Werten für die Schichtpotentialdifferenzen lagen dann über 80 zwischen 11 und 13 Volt, während der Rest zu zwei Drittel in das Intervall von 9—11 Volt fiel, und zu ein Drittel zwischen 13 und 14 Volt lag. Aus diesen Messungen läßt sich also kein genauer Wert der Schichtpotentialdifferenz bestimmen. Wohl aber kann man danach mit einiger Sicherheit annehmen, daß der Wert der Schichtpotentialdifferenz für die reine rosa Schichtung zwischen 11 und 13 Volt effektiv liegen muß. Die effektiven Spannungen werden aber hier nicht das Entscheidende sein, sondern die Scheitelspannungen. Diese aber kann man nun, da sinusförmige Schwingungen verwendet wurden, aus den effektiven Spannungen durch Multiplikation mit  $\sqrt{2}$  berechnen. Bei Anregung der Senderöhren mit Wechselstrom ist dies natürlich nicht zulässig, deshalb wurden diese Messungen mit einer gegen die anderen Messungen insoweit veränderten Schaltung gemacht, daß der vom Transformator gelieferte Hochspannungsstrom gleichgerichtet wurde. Um diese Fehlerquelle ganz zu vermeiden, wurde später, mehrere Monate nach dem ersten Abschluß der vorliegenden Arbeit, als Hochspannungsquelle eine inzwischen beschaffte Hochspannungsbatterie aus Stahlakkumulatoren verwendet und damit eine ganze Gruppe von Spannungsmessungen nachgemessen. Die so erhaltenen Resultate waren so minimal von den früheren verschieden, — die Differenz zwischen beiden Gruppen von Werten war kleiner als die Ablesegenauigkeit, — daß hier die früheren Werte angegeben werden können. Berechnet man nun die Scheitelspannungen für die obigen Werte, so erhält man das Resultat, daß die Schichtpotentialdifferenz für die reine rosa Schichtung zwischen 15,6 und 18,4 Volt liegt. Dies ist nun ein sehr weiter Bereich und es soll aus diesem Grunde jetzt auch kein Schluß daraus gezogen werden.

Nach diesen Messungen wurden Innenelektroden benutzt, die von außen elektromagnetisch bewegt wurden. Das Entladungsrohr war das Rohr C der Fig. 4. In diesem Rohr aber gelang es nicht, bei den zur Messung brauchbaren Stromstärken die reine rosa Schichtung zu erhalten; es mußte daher die blaue Schichtung untersucht werden. Leider lassen sich also die Werte für die Innen- und die Außenelektroden nicht

miteinander vergleichen. Bei Verwendung des Innenelektrodenrohres wurden nun bald konstante, gut reproduzierbare Resultate gefunden, die für alle Wellenlängen innerhalb des untersuchten Bereiches die gleichen waren. Ein Beispiel hierfür gibt die Tab. 3.

Tabelle 3

$$\lambda = 410 \text{ m}, J = 13 \text{ MA}, P = 0,725 \text{ mm}$$

Anzahl der Doppel-schichten	Elektroden-abstand cm	Länge der positiven Säule cm	Spannung		
			Volt	$A$	$A \cdot \sqrt{2}$
4	12,6	4,3	277,5	7,5	10,55
3	11,8	3,5	270,0	7,5	10,55
2	10,6	1,5	262,5	6,5	9,2
1	9,2	—	256,0	9,5	13,5
keine	8,7	—	246,5		

Als berechnete Scheitelwerte ergeben sich also hier für die Schichtpotentialdifferenzen die Werte von 10,55 und 13,5 Volt. Allerdings wurde bei vielen Messungen außerdem noch ein anderer Wert, nämlich der von 9,2 Volt z. B., gefunden, doch war dessen Größe nicht konstant, sondern schwankte zwischen 9 und 10 Volt. Dieser Wert ist also wohl kein für das Gas charakteristischer Wert, sondern wird durch minimale Verunreinigungen vorgetäuscht. Bei späteren Messungen, bei denen die Reinheit des Gases mit aller Sorgfalt so weit getrieben wurde, wie dies mit den vorhandenen Mitteln nur zu erreichen war, gelangen mehrere Meßreihen, die nur die Werte von 10,55 und 13,5 Volt enthielten. Die so gefundenen Schichtpotentiale stimmen überraschend gut innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 0,5$  Volt mit den beiden Anregungsstufen des Wasserstoffatoms von 10,2 und 13,5 Volt überein. Es ist bedeutungsvoll, daß es gerade die Spannungen sind, die Frank Horton und Ann Davies<sup>1)</sup> für die Anregungsspannung 10,2 Volt und die Ionisierungsspannung 13,5 Volt des Wasserstoffatoms gefunden haben. Als Schichtpotentialdifferenz der letzten Doppelschicht wurde nun immer die

1) Frank Horton und Ann Davies, Phil. Mag. 46. S. 172. 1923.

Spannung von 13,5 Volt gemessen. Die Tatsache, daß als Schichtpotentialdifferenz nur die Anregungsspannungen des Wasserstoffatoms gemessen wurden, legt den Schluß nahe, daß der Wasserstoff in weitem Maße dissoziiert ist. Dies stimmt auch mit dem spektralen Befund überein. Daraus aber darf man nicht folgern, daß die Schichtenbildung durch den atomaren Wasserstoff bedingt sei. Auf diese Fragen wird bei den schon oben erwähnten spektroskopischen Untersuchungen eingegangen werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß gar keine Schichtung auftritt, wenn man dem Wasserstoff so viel Wasserdampf zusetzt, daß im Spektrum nur das Balmerpektrum zu sehen ist: d. h. aber doch, daß gerade bei der höchsten Konzentration des atomaren Wasserstoffs keine Schichtung auftritt.

#### Zusammenfassung

1. Der Verlauf der Glimmentladung bei Anregung mit gedämpften Schwingungen, welche mittels Funkenstrecken usw. erzeugt sind, ist ein anderer als der Verlauf der Hochfrequenz-Glimmentladung bei Anregung mit sinusförmigen, röhren-erzeugten Schwingungen, einerlei ob diese reine ungedämpfte Schwingungen, oder im Rhythmus von 50 Perioden sinusförmig moduliert sind. Es wurde die allgemeine Form der Hochfrequenz-Glimmentladung bei Anregung mit sinusförmigen Schwingungen festgelegt. Das Charakteristische für diese Glimmentladung besteht in der scharfen Trennung der verschiedenen Entladungsphasen, die mittels der mit Röhren erzeugten Schwingungen erhalten werden kann.

2. Es wurde ein bisher nicht beobachteter Dunkelraum gefunden, der kurz vor Verschwinden der positiven Säule bei den untersuchten Gasen: Sauerstoff, Luft, Stickstoff, Argon und Wasserstoff auftritt und die positive Säule in zwei symmetrische Hälften zerlegt. Dieser Dunkelraum ist charakteristisch für die Hochfrequenz-Glimmentladung in Röhren mit zwei Elektroden.

3. Die Hochfrequenz-Glimmentladung eignet sich vorzüglich zur Untersuchung des Leuchtens von Gasen bei hoher Verdünnung, da bis 0,0001 mm eine leuchtende Hochfrequenzentladung beobachtet werden konnte. Durch Anwendung eines



Magnetfeldes kann man den Druckbereich, in dem man das Gas zum Leuchten anregen kann, noch nach tieferen Drucken erweitern.

4. Die Glasfluoreszenz tritt bei der Hochfrequenz-Glimmentladung schon bei verhältnismäßig hohen Drucken auf, sie wurde noch bei 55 mm beobachtet. Sie ist bei Spannungen bis 2000 Volt an das Vorhandensein eines nicht unbeträchtlichen Gasrestes gebunden.

5. Die Hochfrequenz-Glimmentladung in Wasserstoff wurde exakt untersucht und ihr Verlauf festgestellt. Es wurde eine geschichtete Entladungsform in Wasserstoff gefunden und damit zum erstenmal eine geschichtete Hochfrequenz-Glimmentladung in Röhren mit zwei wohldefinierten Elektroden.

6. Als Bedingung für die Schichtenbildung wurde die Verwendung sinusförmiger Schwingungen genügend großer Energie gefunden. Die Schichtentladung wurde weitgehend phänomenologisch untersucht.

7. Der Potentialverlauf der Hochfrequenz-Glimmentladung wurde mittels Spannungsdruckkurven festgelegt. Es wurden Charakteristiken der Hochfrequenz-Glimmentladungen aufgenommen. Die Frequenzabhängigkeit wurde festgestellt.

8. Es wurden die Schichtpotentiale der Wasserstoff-Hochfrequenz-Glimmentladung gemessen. Sie liegen bei einer Schichtungsart zwischen 15,6 und 18,4 Volt; also in der Nähe der Ionisierungsspannung des Wasserstoffmoleküls. Bei der anderen Schichtungsart wurden sie mit  $10,6 \pm 0,5$  Volt und  $13,5 \pm 0,5$  Volt gemessen. Die letzteren Schichtpotentiale sind also identisch mit dem Anregungspotential 10,2 bzw. mit dem Ionisierungspotential 13,5 des Wasserstoffatoms.

Der Radoröhrenfabrik G. m. b. H. Hamburg sei auch an dieser Stelle gedankt für die Überlassung von großen Sende- und Gleichrichterröhren.

Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen G. m. b. H. in Höllriegelskreuth bei München danke ich für die Überlassung des Argons.

Besonderen Dank schulde ich dem Direktor des Kölner Instituts, Hrn. Prof. Dr. R. Rinkel, für die Bereitwilligkeit,

mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Schließlich danke ich auch abermals den Herren Dr. A. Dierichs und cand. phil. L. Ebeler für viele technische Hilfe bei der Vorbereitung und Ausführung der Versuche und Messungen.

Köln, Physik. Inst. der Universität, im Februar 1928.<sup>1)</sup>

---

1) Die Arbeit wurde bis auf einige Kontrollmessungen und die Untersuchung der magnetischen Einwirkungen bereits im September 1926 abgeschlossen. Es wurde auszugsweise schon darüber berichtet in den Sitzungen des Gauvereins Rheinland-Westfalen der Deutschen Phys. Ges. in Münster am 1. Mai 1926 und in Aachen am 11. Dez. 1926.

(Eingegangen 20. Februar 1928)

---

## 2. *Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht bei verschiedenem Gattungsatom;* *von Helmut Moser*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Die grundlegenden Untersuchungen Hrn. Lenards über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht<sup>1)</sup> haben wichtige Aufschlüsse über den Aufbau der Phosphoreszenzzentren gebracht. Diese Untersuchungen sind damals ausschließlich an Sulfidphosphoren durchgeführt worden. Nachdem durch die Versuche der Herren W. E. Pauli<sup>2)</sup> und Hirsch<sup>3)</sup> nachgewiesen worden war, daß das Schwefelatom durch ein Selen- oder Sauerstoffatom ersetzbar sei, und nachdem die Eigenschaften der Selenid- und Oxydphosphore von den Herren Kittelmann<sup>4)</sup> und F. Schmidt<sup>5)</sup> eingehender untersucht worden sind, war es von Interesse, zu erfahren, welche besonderen Eigenschaften diese Phosphorgattungen in bezug auf Ausleuchtung und Tilgung zeigen würden, zumal durch frühere Untersuchungen Hrn. Lenards<sup>6)</sup> bekannt war, daß dem Gattungsatom (S) eine besondere Bedeutung im Phosphorzentrum zukommt, indem es die Bindung Metallatom-Erdalkaliumatom vermittelt und die Fähigkeit hat, die vom Metallatom abgetrennten Elektronen aufzuspeichern. Es werden daher in

1) P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht, I, II, III, IV., Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. (Verlag Winter) 1917 und 1918.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 38. S. 870. 1912.

3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912.

4) F. Kittelmann, Ann. d. Phys. 46. S. 177. 1915.

5) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 264. 1920.

6) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 670. 1904. — P. Lenard, ebenda 31. S. 668ff. 1910 und a. a. O., Ausleuchtung und Tilgung III., Fußnote 819. — Über eine etwas veränderte Bedeutung des Schwefelatoms als Brückenatom vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 585ff. 1924.

der folgenden Arbeit die Oxyd-, Sulfid- und Selenidphosphore in bezug auf Ausleuchtung und Tilgung untersucht und miteinander verglichen. Es wird sich dabei zeigen, daß die teils qualitativ, teils quantitativ durchgeführten Untersuchungen sowohl mit den von Hrn. Lenard entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Ausleuchtung und Tilgung<sup>1)</sup> in Übereinstimmung stehen, als auch geeignet sind, diese Vorstellungen zu erweitern.

1. Über charakteristische und kontinuierliche langwellige Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilungen

Wir legen zur Erklärung der folgenden Erscheinungen zunächst die Vorstellungen zugrunde, welche sich Hr. Lenard über den Mechanismus von Ausleuchtung und Tilgung gemacht hat.<sup>1)</sup> Wir unterscheiden danach folgendes:

a) *Charakteristische Ausleuchtungsverteilung* (Maxima und Minima). Die Energieaufnahme zu dieser Ausleuchtung wird unmittelbar durch Resonanz des polarisierten Paares (Metallatom-Gattungsatom) besorgt. Es wird mehr als ein Lichtquant aufgenommen. Die Energie dieser Lichtquanten wird in Wärmebewegung des Zentrums aufgehäuft, bis Abtrennung des Elektrons vom Gattungsatom durch Nähwirkung erfolgt.

b) *Kontinuierliche Ausleuchtungsverteilung*. Die Energieaufnahme erfolgt durch das ganze polarisierte Zentrum. Aufhäufung in Wärmebewegung und Abtrennung des Elektrons durch Nähwirkung.

c) *Charakteristische Tilgungsverteilung*. Aufnahme nur eines Lichtquanten durch Resonanz des polarisierten Paares und Abtrennung des aufgespeicherten Elektrons mit einer Geschwindigkeit, die zu klein ist, um Ausleuchtung zu bewirken.<sup>2)</sup>

d) Diese charakteristische Tilgungsverteilung kann in eine *kontinuierliche* übergehen. Es zeigte sich das deutlich an Bi-Phosphoren, bei welchen die Tilgungsmaxima  $x$  und  $y$  trotz gleichen Metallgehaltes bei Variation des Zusatzes und der Glühtemperatur verschieden scharf hervortraten.<sup>3)</sup> Bei den

1) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung, a. a. O. III. S. 66.

2) Über Abtrennungsgeschwindigkeit vgl. P. Lenard, a. a. O. IV. S. 35.

3) Vgl. P. Lenard, a. a. O. III. S. 48.

meisten anderen Phosphoren (wie Mn, Cu, Pb in CaS und Zn, Ag in SrS) war die Verwaschenheit so groß, daß die Maxima  $x$  und  $y$  nicht mehr getrennt gesehen werden konnten.<sup>1)</sup>

?

## 2. Versuchsanordnung und Beobachtungsverfahren

a) Die Versuchsanordnung, die zur Beobachtung der spektralen Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilung diente, war folgendermaßen zusammengestellt. Als Lichtquelle zur Erzeugung des auslöschenden Spektrums diente ein Nernstfaden, der mit 1,5–2 Weber geheizt wurde und der sich in einem Metallgehäuse befand. Dieser wurde vermittelt zweier Linsen durch ein großes Flintglasprisma als Spektrum auf ein horizontal liegendes Heizblech projiziert und zwar so, daß die Lichtstrahlen nahezu parallel das Prisma durchsetzten. (Brennweite der Linse vor dem Prisma = 40 cm, nach demselben = 20 cm). Der Strahlengang war möglichst ökonomisch eingerichtet. Falsches Licht wurde durch geeignete Schirme vom Beobachtungsraum ferngehalten. Das Spektrum, welches auf diese Weise auf dem Heizblech erhalten wurde, war sehr intensiv und hatte in der Gegend von 500–1400  $\mu$  eine Länge von etwa 15 mm. Ein an einer Millimeterskala auf dem Heizblech verschiebbarer Zeiger erlaubte die Auswertung in Wellenlängen, wobei zur Eichung im sichtbaren Gebiet des Spektrums die Spektrallinien von Tl, Na und Li und im U.R. die ziemlich scharfen Tilgungsmaxima  $x$  von  $\text{ZnSCu}\alpha$  und  $\text{CaSBi}\alpha$ , sowie das Tilgungsminimum von  $\text{ZnSCu}\alpha$ , deren Wellenlängen sehr genau bekannt waren<sup>2)</sup>, dienten. Der Phosphor wurde in dünner gleichmäßiger Schicht auf das Heizblech aufgesiebt und mit einer Eisenlampe mit Quarzlinse konzentration in etwa 10 cm Abstand erregt. Die Temperatur des Phosphors auf dem Heizblech konnte durch Messung der Heizstromstärke bestimmt werden, nachdem die Abhängigkeit der Temperatur

---

1) Als Erklärung hierfür könnte man eine verschieden gut ausgebildete Gitterstruktur des Phosphorzentrums annehmen, wie eine solche neuerdings von Hrn. Rumpf, Ann. d. Phys. 84. S. 313. 1927, an CaS- und SrS-Samariumphosphoren gefunden wurde. Doch bieten unsere Beobachtungen weder einen Anhaltspunkt für noch gegen diese Annahme.

2) P. Lenard, a. a. O. III. S. 51.

von der Heizstromstärke durch Schmelzen geeigneter Stoffe<sup>1)</sup> ermittelt worden war. Die Bandentrennung geschah durch geeignete Farbmedien, die entweder in den Strahlengang des auslöschenden Lichtes eingeschaltet oder vor das Auge gehalten wurden.

Für die Art der Trennung von Ausleuchtungsverteilung und Tilgungsverteilung waren die von Hrn. Lenard angegebenen Grundsätze maßgebend.<sup>2)</sup> Da die Tilgung vor allem den Zentren kurzer Dauer zukommt, so wurde der Phosphor, um dieselbe getrennt von Ausleuchtung hervorbringen zu können, nur während und kurze Zeit nach der Erregung spektral belichtet. Zur Beobachtung der Ausleuchtungsverteilung wurde der Phosphor im allgemeinen 60 Sek. abklingen lassen und erst dann spektral belichtet. Andere Mittel zur Trennung von Ausleuchtung und Tilgung waren Variation von Temperatur und Metallgehalt des Phosphors, indem bei hohen Temperaturen und Metallgehalten die Tilgung und bei tiefen Temperaturen und unternormalen Metallgehalten die Ausleuchtung überwiegt.

b) In einem besonderen Fall (4b), bei welchem die Intensität der Auslöschung bestimmt wurde, kam eine andere Versuchsanordnung zur Anwendung. Das Licht des Phosphors, welcher in dünner, 6 cm<sup>2</sup> großer Schicht auf ein horizontales Heizblech aufgesiebt war, wurde in eine lichtelektrische Kamera<sup>3)</sup> gespiegelt, in der sich eine Cäsiumzelle befand. Diese war mit einem Einfadenelektrometer verbunden, welches nach Berücksichtigung der Nichtproportionalität der Elektrometerrausschläge mit der Spannung, des Elektrometerganges und der Isolationsmängel die Lichtsumme des Phosphors (durch Hitze austreiben) in Skalenteilen anzugeben gestattete. Das auslöschende Licht, das von einer Kohlebogenlampe geliefert wurde und durch eine Linse konzentriert war, wurde nach dem Durchsetzen eines 1 cm dicken Filters von Jod in Jodkaliumlösung (Filter für Gelb + Rot + Ultrarot; 580—1300  $\mu\mu$ ) mittels eines Spiegels seitlich auf den Phosphor geworfen. Die Intensität desselben auf dem Heizblech wurde mit der licht-

1) P. Lenard, a. a. O. II. S. 10.

2) P. Lenard, a. a. O. III, S. 4.

3) Vgl. P. Lenard, a. a. O. II. S. 4.

elektrischen Zelle kontrolliert und konnte auf wenige Hundertel konstant gehalten werden. Sie wurde mittels einer Thermosäule in Hefnermeter bestimmt. Zur Erregung des Phosphors diente eine Eisenlampe mit Quarzlinsenkonzentration in etwa 15 cm Abstand.

3. Verhältnis zwischen Ausleuchtung und Tilgung  
bei verschiedenem Gattungsatom

Es werden zu den folgenden Versuchen hauptsächlich Wismutphosphore benutzt, die den Vorteil haben, daß bei ihnen die charakteristische Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilung verhältnismäßig deutlich hervortritt. Es ergeben sich bei diesen Phosphoren im Dauerzustand der betreffenden Banden folgende Verhältnisse.

Tabelle 1  
Normal-CaBi

Gattungs- atom	Zugehörigkeit der charakteristischen Verteilung zur	
	$\alpha$ -Bande	$\beta$ -Bande
O	Ausleuchtung	—
S	Tilgung	Ausleuchtung
Se	—	Tilgung

Aus Tab. 1 läßt sich folgendes entnehmen. Bei den Oxydphosphoren ist nur charakteristische Ausleuchtung, bei den Selenidphosphoren nur charakteristische Tilgung vorhanden. Bei den Sulfidphosphoren besteht ein gewisser Übergang, indem sich charakteristische Ausleuchtung und Tilgung auf zwei Banden verteilen (gültig für CaBi). Das Fehlen einer charakteristischen Ausleuchtung bei  $\text{CaSeBi}\beta$  ist insofern nachgewiesen, als mit bloßem Auge trotz starker Auslöschung nicht das geringste Aufleuchten zu bemerken war. Bei  $\text{CaOBi}\alpha$  konnte durch besondere Versuche nachgewiesen werden, daß, wenn Tilgung an der Stelle  $x$  vorhanden ist, diese nur sehr gering sein kann. Es wurden zu diesem Zweck zwei Heizdrähte (Bänder), von der Breite der Stelle  $x$  durch Glimmer isoliert, über das Heizblech gespannt und mit dem Phosphor

bestreut. Der eine wurde nicht geheizt und so eingestellt, daß das Maximum  $x$  darauf zu liegen kam. Wurde nun beim Einsetzen der spektralen Belichtung der andere Heizdraht so stark erwärmt, daß der Phosphor auf ihm ebenso stark aufleuchtete wie an der Stelle  $x$  und wurde gleichzeitig spektrale Belichtung und Heizung weggenommen, so zeigte sich ungefähr dieselbe Schwärzung an beiden Stellen.<sup>1)</sup>

Bei den übrigen Phosphoren, die größtenteils nur kontinuierliche spektrale Verteilungen aufwiesen, lagen die Verhältnisse ähnlich. Von Selenidphosphoren wurden noch  $\text{CaSeZn}\alpha$  und  $\text{SrSeCu}\beta^2)$  untersucht. Diese zeigten sehr starke Tilgung ohne deutlich hervortretende Maxima und nur sehr geringe Ausleuchtung. Bei  $\text{CaOCu}\alpha$  war nur eine kontinuierliche Auslösungsverteilung zu sehen. Die Schwärzung war so gering, daß ein Aufleuchten, das derselben entsprochen hätte, mit

---

1) Es sei hier bemerkt, daß diese Methode zur Erkennung reiner Ausleuchtung nur dann zum Ziele führte, wenn der Phosphor auf mindestens  $300^\circ \text{C}$  erwärmt oder vorabgeklungen war, indem nur dann beide Schwärzungen gleich lang und gleich stark bestehen blieben. Bei tieferen Temperaturen (etwa  $100^\circ \text{C}$ ) wurde zuerst die geheizte Stelle viel schwärzer. Nach einiger Zeit wurden beide Stellen gleich schwarz und schließlich überwog die Schwärzung an der Stelle  $x$ . Es ist dies so zu verstehen, daß bei zu niedriger Temperatur durch Erwärmen überwiegend Zentren mittlerer Dauer und durch Ausleuchtung überwiegend Zentren langer Dauer ausgetrieben werden.

#### 2) Präparation der Phosphore:

$\text{CuSeBi}$ , präpariert nach F. Kittelmann, Ann. d. Phys. 46. S. 192. 1915. Nr. 2 (erstes Präparat).

$\text{CaSeZn}$ , präpariert nach F. Kittelmann, a. a. O. Nr. 4 (zweites Präparat).

$\text{SrSeCu}$  ( $2\text{g SrSe} + 0,1\text{g CaF}_2 + 0,07\text{g K}_4\text{B}_6\text{O}_{10} + 0,08\text{g Li}_3\text{PO}_4 + 0,001\text{g Cu}$ ). Diese Selenidphosphore waren von Hrn. Prof. W. E. Pauli dem Phys. Inst. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden.

$\text{CaOBi}$ , präpariert nach F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 267ff. 1920. Nr. 4.

$\text{CaOCu}$ , präpariert nach F. Schmidt, a. a. O. Nr. 3.

$\text{SrOBi}$  präpariert nach F. Schmidt, a. a. O. Nr. 1.

Die Sulfidphosphore hatten, wo nichts anderes angegeben ist, normale Metallgehalte (vgl. P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 568ff. 1904).



bloßem Auge nicht mehr beobachtbar war<sup>1)</sup>, so daß hier nur durch Lichtsummenmessung Ausleuchtung und Tilgung voneinander zu trennen sind. Bei  $\text{SrOBi}\alpha$  zeigte sich nur charakteristische Ausleuchtung ähnlich wie bei  $\text{CaOBi}\alpha$ , jedoch von etwas größerer Intensität. Bei den entsprechenden Sulfidphosphoren (untersucht wurden  $\text{CaCu}\alpha$ ,  $\text{SrCu}\beta$ ,  $\text{SrZn}\alpha$ ,  $\text{SrBi}\alpha$ ) waren Ausleuchtung und Tilgung bei derselben Bande gemeinsam vorhanden und nicht sehr an Intensität verschieden. Man kann daher allgemein sagen, daß im Dauerzustand bei den Oxydphosphoren die Ausleuchtung und bei den Selenidphosphoren die Tilgung stark überwiegt, während bei den Sulfidphosphoren die Ausleuchtung ebenso häufig und meistens ungefähr gleich stark vertreten ist wie die Tilgung.

Die soeben betrachteten Erscheinungen lassen sich aus der Verschiedenheit der Abtrennungsarbeit von O, S und Se verstehen. Diese muß entsprechend dem elektronegativeren Charakter von Se zu O zunehmen und maßgebend sein für die Geschwindigkeit, mit der das aufgespeicherte Elektron zum Metallatom zurückgekehrt.<sup>2)</sup> Sie ist bei den Selenidphosphoren so gering, daß schon 1 Lichtquant zur Abtrennung genügt, was wegen der geringen Energie desselben lichtlose Rückkehr, also Tilgung, bewirkt. Bei den Oxydphosphoren liegt der umgekehrte Fall vor. Hier genügt ein Lichtquant nicht zur Abtrennung. Die Energie mehrerer Lichtquanten, die im Phosphorzentrum in Wärmebewegung aufgehäuft wird, ist jedoch imstande, dem rückkehrenden Elektron eine solche Geschwindigkeit zu erteilen, daß Aufleuchten erfolgen kann. Bei der charakteristischen Verteilung von  $\text{CaSBi}\alpha$  liegt der erste, bei  $\text{CaSBi}\beta$  der zweite Fall vor, was schon durch die Temperaturlagen dieser Banden angezeigt wird, indem  $\beta$  Hitzebande ist und  $\alpha$  bei Zimmertemperatur am besten erscheint.

1) Es war dies mit der oben angegebenen Versuchsanordnung nachweisbar. Wurde nämlich das eine Glühband so stark geheizt, daß der Phosphor auf ihm nach dem Abstellen der Heizung ebenso stark geschwärzt wurde wie nach gleich langem spektralen Belichten, so leuchtete auch der Phosphor auf dem Glühband nicht merklich auf.

2) P. Lenard, a. a. O. IV. S. 41. — F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 291 ff. 1920.

#### 4. Die Intensität der langwelligen Ausleuchtung und Tilgung und der Auslöschung

a) Wir beobachten in diesem Abschnitt zunächst mit der unter 2a angegebenen Versuchsanordnung Intensitätsverhältnisse, nämlich bei der Ausleuchtung die Intensität des Phosphors an der Stelle, wo Ausleuchtung stattfindet, im Verhältnis zu derjenigen des normal abklingenden Phosphors und bei der Tilgung den Schwärzungscontrast, d. i. die Intensität an der getilgten Stelle, ebenfalls im Verhältnis zu der Intensität des normal abklingenden Phosphors. Wir werden dann ferner sehen, inwieweit wir aus diesen rein qualitativen Beobachtungen etwas über die von Hrn. Lenard eingeführte Tilgungsgröße  $\mu$ <sup>1)</sup> und über die für die Ausleuchtung charakteristische molekular lokale Temperaturerhöhung  $\frac{\theta - \theta_0}{J}$ <sup>2)</sup> des Zentrums aussagen können.

Wir vergleichen zunächst  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{SBi}\beta$  und  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{OBi}\alpha$  in bezug auf Ausleuchtung an der Stelle  $x$  miteinander und haben hier den Vorteil, daß die Tilgung fehlt.<sup>3)</sup> Beide Banden hatten im D.-Z. ungefähr dieselbe Intensität 4 nach der Lenardschen Skala<sup>4)</sup> und wurden 60 Sek. nach voller Erregung mit der gleichen U.R.-Intensität bestrahlt. Es zeigte sich ein bedeutend stärkeres Aufleuchten des Maximums  $x$  bei  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{SBi}\beta$  als bei  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{OBi}\alpha$ . Noch deutlicher zeigte sich der große Unterschied in der Ausleuchtung bei der Beobachtung der durch sie verursachten Schwärzung nach Schluß der Belichtung. Es mußte nämlich bei  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{OBi}\alpha$  die Belichtungszeit etwa fünfmal so lang gewählt werden als bei  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{SBi}\beta$ , damit die Schwärzung dieselbe war. Die ungefähr gleichen Verhältnisse zeigten sich bei  $\text{CaOCu}\alpha$  und bei  $\text{CaSCu}\alpha$ , die nur eine kontinuierliche Ausleuchtungsverteilung aufwiesen, und ebenso bei  $\text{CaOSm}\alpha_{be}$ .

1) P. Lenard, a. a. O. I. S. 27.

2) P. Lenard, a. a. O. I. S. 33.  $J$  bedeutet die Intensität des auslöschenden Lichtes.

3) Das Fehlen der Tilgung bei  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{SBi}\beta$  ist bereits von Hrn. Lenard bemerkt worden (a. a. O. III. S. 14). Über  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{OBi}\alpha$  vgl. Abschnitt 3.

4) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 230. 1904.

und  $\text{CaSSm}\alpha_{bc}^1$ ), deren Dauerzustand bei derselben Temperatur liegt.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die in der Sekunde durch Einwirkung nicht erregenden Lichtes derselben Intensität ausgeleuchtete Lichtsumme  $L$ , bei den Oxydphosphoren viel kleiner ist als bei den Sulfidphosphoren. Setzen wir diese ins Verhältnis zur vollen Lichtsumme des Phosphors  $L$  und nehmen wir dieses Verhältnis als Maß für die *Intensität der Ausleuchtung*, so können wir um so mehr ein Überwiegen derselben bei den Sulfidphosphoren feststellen, als bei diesen nach voller Erregung im allgemeinen weniger erregte Zentren vorhanden sind, als bei den Oxydphosphoren.<sup>2)</sup> Es ist jedoch ohne weiteres nicht möglich, aus der Intensität der Ausleuchtung auf die ihr proportionale molekular lokale Temperaturerhöhung der Zentren zu schließen und 2 Phosphore in dieser Beziehung miteinander zu vergleichen, denn die letztere muß auch noch der Abtrennungsarbeit proportional sein, indem bei Vergrößerung der Abtrennungsarbeit auch die molekular lokale Temperaturerhöhung größer sein muß, um dieselbe Intensität der Ausleuchtung zu ergeben. Da aber bei den Oxydphosphoren die Abtrennungsarbeit größer und die Intensität der Ausleuchtung geringer ist als bei den Sulfidphosphoren, so können unsere qualitativen Beobachtungen nichts über die molekular lokale Temperaturerhöhung bei diesen Phosphoren aussagen.

In bezug auf Tilgung wurden  $\text{CaSBi}\alpha$  und  $\text{CaSeBi}\beta$  an der Stelle  $x$  miteinander verglichen. Beide Phosphore hatten bei Zimmertemperatur ungefähr die Intensität 4 (nach der Lenardschen Skala) nach voller Erregung und wurden kurz nach derselben spektral belichtet. Es zeigte sich, daß die Schwärzung bei beiden Phosphoren nur dann gleich stark war, wenn bei  $\text{CaSBi}\alpha$  etwa 2—3 mal so lange belichtet wurde als bei  $\text{CaSeBi}\beta$ . Bei  $\text{SrSCu}\beta$  und  $\text{SrSeCu}\beta$  und ebenso

1) Diese beiden Phosphore hatten normale Metallgehalte (vgl. Ann. d. Phys. 75. S. 117ff. 1924) und waren mir in dankenswerter Weise von Hrn. Prof. Dr. Tomaschek zur Verfügung gestellt worden.

2) Nach Hrn. Rupps Messungen (Ann. d. Phys. 72. S. 102. 1923) übertreffen die Lichtsummen der Oxydphosphore die der Schwefelphosphore um das 10—15fache.

bei  $\text{CaSeZn}\alpha$  und  $\text{SrSZn}\alpha$  waren die Schwärzungsunterschiede bei gleich langer spektraler Belichtung meist noch größer (in demselben Sinne).

Wir wollen die in der Sekunde durch Einwirkung nicht erregenden Lichtes der Intensitätseinheit getilgte Lichtsumme  $L\mu$  im Verhältnis zur vollen Lichtsumme des Phosphors  $L$  als Maß für die *Intensität der Tilgung* nehmen. Der beobachtete Schwärzungsunterschied ist nur dann dieser Intensität proportional, wenn die Tilgung gleichmäßig auf alle Zentrensorten verteilt ist. Nun hat aber Hr. Lenard beobachtet, daß die Tilgung die Zentren kurzer Dauer bevorzugt<sup>1)</sup>, was sich dadurch zeigt, daß die Schwärzung beim Hitzeantreiben des Phosphors verschwinden kann. Es ist also bei der beobachteten Schwärzung die getilgte Lichtsumme nicht vollständig ins Verhältnis gesetzt zur vollen Lichtsumme, und der stärkeren Schwärzung bei den Selenidphosphoren entspricht insofern noch eine viel größere Intensität der Tilgung, als bei diesen Phosphoren viel weniger erregte Zentren vorhanden sind wie bei den Schwefelphosphoren, was aus ihrer geringen Leuchtdauer unmittelbar ersichtlich ist. Die oben eingeführte Intensität der Tilgung stimmt bei sehr kurz gewählten Tilgungszeiten mit der Tilgungsgröße  $\mu$  überein, die nach Lenard gegeben ist durch

$$(1) \quad \mu = \frac{dL_{\mu}}{dt} \cdot \frac{1}{J \cdot L} \quad 2)$$

und welche den auf Zeiteinheit ( $dt$ ), Lichtsummeneinheit ( $L$ ) und Intensitätseinheit ( $J$ ) des tilgenden Lichtes bezogenen Lichtsummenfehlbetrag ( $dL_{\mu}$ ) angibt.

b) Die *Intensität der Auslöschung* (Summe von Ausleuchtung und Tilgung), welche für den folgenden Abschnitt 5 von Bedeutung sein wird, wurde mit der unter 2b angegebenen Versuchsanordnung quantitativ verfolgt. Ein Maß für dieselbe ergibt sich, wenn wir für die Intensität der Ausleuchtung eine der Tilgungsgröße  $\mu$  entsprechende Größe  $\nu$  einführen, zu

$$(2) \quad \sigma = \mu + \nu = \frac{dL_{\mu}}{dt} \cdot \frac{1}{J \cdot L} + \frac{dL_{\nu}}{dt} \cdot \frac{1}{J \cdot L} = \frac{d(L_{\mu} + L_{\nu})}{dt} \cdot \frac{1}{J \cdot L}.$$

1) P. Lenard, a. a. O. III. S. 14.

2) P. Lenard, a. a. O. I. S. 41.

$L_v$  soll hierbei in Analogie zur getilgten Lichtsumme  $L_\mu$  die ausgeleuchtete Lichtsumme bedeuten.

Die in Tab. 2 eingetragenen Werte für  $\sigma$  sind Annäherungswerte, da die Auslöschungszeiten  $t$  nicht beliebig klein gewählt werden durften, doch wird die Annäherung im allgemeinen genügen, zumal es uns hauptsächlich auf Relativzahlen ankommt. Die Zeit  $t$  begann eine Sekunde nach Schluß voller Erregung, die im allgemeinen nach 60 Sekunden erreicht war. Die Lichtsumme des normal abklingenden Phosphors ( $L$ ) und die Lichtsumme desselben nach  $t$  Sekunden langer auslöschender Belichtung ( $L - [L_\mu + L_v]$ ) wurden beide von der Zeit  $(t + 1)$  Sekunden an gemessen und sind Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen, die auf wenige Hundertteile konstant waren.

Tabelle 2

Anslöschendes Licht: Gelb + Rot + Ultrarot  
(580—1300  $\mu\mu$ ;  $J = 41$  Meterhefner<sup>1)</sup>)

Phosphor <sup>2)</sup>	$L$ Skt. (beob.)	$L - [L_\mu + L_v]$ Skt. (beob.)	$t$ Sek. (beob.)	$\frac{L_\mu + L_v}{t} \cdot \frac{1}{J \cdot L} \approx \sigma$ 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /erg (ber.)
ZnSMn $\alpha$	12,6	3,3	2	9,8
ZnSCu $\alpha$	16,1	7,0	2	7,1
CaSeZn $\alpha$	4,0	2,4	2	4,8
CaSeBi $\beta$	2,8	2,1	2	3,(1)
BaSBi $\alpha$	55	38	2	3,9
SrSBi $\alpha$	96	82	4	1,0
CaSBi $\alpha$	228	192	6	0,71 <sup>3)</sup>
CaOBi $\alpha$	78	58	30	0,22

1) 1 Meterhefner = 900 erg/cm<sup>2</sup> sec.

2) Über die Präparation dieser Phosphore vgl. S. 692. Anmerkung 2.

3) Dieser Wert könnte mit dem Lenardschen Wert

$$\mu = 0,019 \frac{1}{\text{Meterhefner} \cdot \text{Min.}} = 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{erg für CaSBi}\alpha$$

bei auslöschender Bestrahlung mit Rot + Ultrarot ( $J = 41,7$  Meterhefner, a. a. O. II. Tab. V) verglichen werden, da Hr. Lenard gezeigt hat, daß bei dieser Intensität  $J$  die Auslöschung in der Hauptsache durch Tilgung verursacht ist (a. a. O. II, Tab. VI). Unser Wert muß jedoch größer sein, da  $\mu$  noch Funktion der Zentrendauer ist (a. a. O. II. S. 20;  $\mu$  nimmt mit steigender Zentrendauer  $\delta$  ab) und wir im allgemeinen viel kleinere mittlere Zentrenauern haben ( $\delta = 0,5$  Min.) als Hr. Lenard. Auch muß die Hinzunahme von Gelb zum Rot + Ultrarot eine Vergrößerung von  $\mu$  und damit von  $\sigma$  zur Folge haben.

Der CaOBi-Phosphor wurde aus später anzugebenden Gründen (vgl. Abschnitt 8) bei etwa 200° C erregt und auslöschend belichtet. Bei allen übrigen Phosphoren geschah dies bei Zimmertemperatur. Nach dem Hitzeausbreiten des Lichtsummenrestes wurde mit der neuen Messung so lange gewartet, bis der Phosphor wieder auf Zimmertemperatur (bzw. bei CaOBi auf 200° C) abgekühlt war.

Aus Tab. 2 ist unmittelbar ersichtlich, daß die Intensität der Auslöschung von den Oxyd- über die Sulfid- zu den Selenidphosphoren stark zunimmt (bei gleichem Erdalkali- [Ca] und Metallatom [Bi]). Diese Zunahme entspricht der Abnahme der Abtrennungsarbeit von Sauerstoff zu Selen<sup>1)</sup>, welche durch den zunehmenden elektropositiven Charakter und durch die Temperaturlagen<sup>2)</sup> der betr. Phosphorbanden angezeigt wird.

Es zeigt sich ferner eine starke Zunahme der Intensität der Auslöschung von Calcium zu Barium als Erdalkalium (bei gleichem Gattungs- [S] und Metallatom [Bi]). Diese läßt sich aus der Abnahme der Abtrennungsarbeit von Schwefel bei dessen Bindung an Ca (Sr), bzw. Ba erklären. Der größeren Bindungsfestigkeit von CaS (SrS) gegenüber BaS, welche durch die molekulare Bildungswärme gegeben ist, könnte nämlich ein zunehmender elektropositiver Charakter des an Ca (Sr) bzw. Ba gebundenen Schwefelatoms entsprechen.<sup>3)</sup> Auch die Abnahme der Temperaturlagen<sup>4)</sup> der Banden der Ca- (Sr) bzw. Ba-Phosphore deutet hierauf hin.

1) Daß die Abtrennungsarbeit auch für die Auslöschung (Summe von Ausleuchtung und Tilgung) in der Hauptsache maßgebend sein muß, ist mit Hilfe der Vorstellungen über den Mechanismus von Ausleuchtung und Tilgung (vgl. Abschnitt 1) leicht verständlich, nachdem wir in Abschnitt 3 das Überwiegen der Tilgung gegenüber der Ausleuchtung beim Übergang von O zu Se (also mit abnehmender Abtrennungsarbeit) festgestellt haben. Bezüglich des Anteils der Ausleuchtung an der Auslöschung wäre genau genommen auch noch die molekular lokale Temperaturerhöhung des Zentrums in Betracht zu ziehen (P. Lenard, a. a. O. I. S. 29).

2) P. Lenard, a. a. O. IV. S. 41 und F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 292. 1920.

3) Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 501. 1924.

4) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 425 ff. 1904.

5. Über einen Zusammenhang zwischen der Intensität der Auslöschung durch Licht und der Ausleuchtung durch hohe elektrische Felder<sup>1)</sup>

Die Beobachtung zeigte, daß gerade diejenigen Phosphore durch Licht stark ausgelöscht wurden, die auch die elektrische Ausleuchtung gut zeigten. So wurde beobachtet (vgl. Tab. 2), daß nächst  $\text{ZnSMn}\alpha$  und  $\text{ZnSCu}\alpha$  besonders  $\text{CaSeZn}\alpha$  und  $\text{SrSeCu}\beta$  (vgl. Abschnitt 5) stark ausgelöscht werden. Es ist dies ungefähr dieselbe Reihenfolge, wie sie auch bei der elektrischen Ausleuchtung gefunden wurde.<sup>2)</sup> Es kommt dabei weder darauf an, ob an der Auslöschung die Ausleuchtung oder die Tilgung größeren Anteil hat, noch ob sie charakteristisch oder kontinuierlich verteilt ist.<sup>3)</sup>

Dieser Zusammenhang zwischen der Intensität der Auslöschung durch Licht und der elektrischen Ausleuchtung wurde dadurch bestätigt gefunden, daß die Phosphore  $\text{CaSeBi}\beta$  und  $\text{BaSBi}\alpha$ , welche in Tab. 2 nach  $\text{CaSeZn}\alpha$  folgen und sehr hohe  $\sigma$ -Werte besitzen, ebenfalls eine Ausleuchtung in hohen elektrischen Feldern zeigten, was bisher noch nicht beobachtet war, und zwar  $\text{BaSBi}\alpha$  von einer Feldstärke von etwa 9000 Volt/cm an und  $\text{CaSeBi}\beta$  von einer solchen von etwa 13000 Volt/cm an aufwärts.<sup>4)</sup>

Diese Beobachtungen können folgendermaßen erklärt werden. Beide Erscheinungen, nämlich Ausleuchtung durch elektrische Felder und Auslöschung durch Licht, sind Wirkungen am po-

---

1) Über Ausleuchtung in elektrischen Feldern vgl. P. Gudden u. R. Pohl, *Ztschr. f. Phys.* 2. S. 192. 1920 und F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* 70. S. 161. 1923.

2) Geurteilt nach den Feldstärken, bei denen die elektrische Ausleuchtung eben beobachtet wurde (F. Schmidt, a. a. O. S. 167. Tab. 1) unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Unterschiedsschwelle des Auges von der Farbe des Lichtes.

3)  $\text{ZnSMn}\alpha$  zeigte starke charakteristische Ausleuchtung,  $\text{ZnSCu}\alpha$  starke charakteristische Tilgung. (Vgl. P. Lenard, a. a. O. Ausl. und Tilg. III. 4.) Die Selenidphosphore zeigten fast nur starke kontinuierliche Tilgung.

4) Die Beobachtung dieser Phosphore im elektrischen Feld geschah mit der von Hrn. F. Schmidt (a. a. O. S. 163) angegebenen Versuchsanordnung. Hrn. cand. phys. Hinderer, welcher mir hierzu seine Apparatur zur Verfügung stellte, bin ich zu Dank verpflichtet.



larisierten Paar.<sup>1)</sup> Sie unterscheiden sich nur dadurch, daß im ersten Falle ein konstantes und im zweiten Falle ein sehr schnell wechselndes elektrisches Feld, als welches wir die ultraroten Lichtwellen annehmen, die Wirkung hervorbringt, wobei hier noch der besondere Fall der Resonanz vorliegt. Durch dieselbe wird im Falle der Tilgung das aufgespeicherte Elektron von seinem Atom abgeschüttelt und kehrt mit geringer Geschwindigkeit zum Metallatom zurück (lichtlose Rückkehr). Beim Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes dagegen wird das polarisierte Paar nur einmal gedreht, und zwar verhältnismäßig langsam<sup>2)</sup>, so daß das aufgespeicherte Elektron nicht abgeschüttelt, sondern nur durch Nähewirkung abgetrennt werden kann, was stets Ausleuchtung zur Folge hat (daher tilgungsfreie Ausleuchtung im elektrischen Feld). Für die Intensität der Auslöschung durch Licht und der elektrischen Ausleuchtung wird vor allem die Abtrennungsarbeit maßgebend sein, indem die Abtrennung sowohl durch Nähewirkung als auch durch Resonanz leichter geschieht, wenn die Abtrennungsarbeit geringer ist. Auch eine größere Beweglichkeit der polarisierten Paare in den Zentren dürfte in beiden Fällen eine Vergrößerung der Intensität zur Folge haben, indem die polarisierten Paare im ersten Falle leichter in Resonanz geraten und im zweiten Falle mehr gedreht werden und daher auch mehr zur Nähewirkung kommen. Es ist somit auch erklärlich, warum Ausleuchtung und Tilgung (Auslöschung) für die Intensität der elektrischen Ausleuchtung maßgebend sein müssen, denn sind beide groß, so ist im Falle der Ausleuchtung

1) Vgl. hierzu P. Lenard, a. a. O. III. S. 5 und F. Schmidt, a. a. O. S. 189 ff. Es kann nur die langwellige Auslöschung in Betracht kommen, da nur die Wirkung am polarisierten Paar ist.

2) Daß die polarisierten Paare Zeit brauchen, um sich zu drehen, hat bereits Hr. F. Schmidt aus seinen Versuchen schließen können (a. a. O. S. 191). Auch der folgende Versuch zeigte dies. Es wurde ein Kondensator derart hergestellt, daß zwei Metallplatten durch eine Quarzplatte getrennt einander gegenüber standen und einen geringen Zwischenraum für den zu untersuchenden Phosphor freiließen. Mit Hilfe eines Induktors konnte für sehr kurze Zeit ein Feld von 50000 Volt/cm hergestellt werden, wobei die Quarzplatte ein Überspringen der Funken verhinderte. Trotzdem zeigte sich nicht das geringste Aufleuchten eines ZnSMn-Phosphors.



auf große Beweglichkeit der polarisierten Paare<sup>1)</sup> und im Falle der Tilgung auf geringe Abtrennungsarbeit zu schließen.

Wegen des Parallelgehens der Intensität der Auslöschung durch Licht und der Ausleuchtung durch hohe elektrische Felder wäre zu erwarten, daß nächst den bisher noch nicht untersuchten Zinksulfid- und Selenidphosphoren die Bariumsulfidphosphore eine Ausleuchtung im elektrischen Felde zeigen, die bereits oben bei  $\text{BaSBi}\alpha$  gefunden wurde. Die Calcium- und Strontiumsulfidphosphore müßten eine solche Ausleuchtung bei noch höheren Feldstärken auch zeigen<sup>2)</sup> und zwar in der Stärke abnehmend von Sr zu Ca, wie die abnehmende Intensität der Auslöschung zeigt (vgl. Tab. 2). Am wenigsten dürften die Oxydphosphore durch ein hohes elektrisches Feld in ihrem Leuchten beeinflußt werden.

#### 6. Spektrale Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilungen bei Wismutphosphoren

Die in Tab. 3 eingezeichneten Kurven stellen die Intensität der Schwärzung bzw. des Aufleuchtens in Abhängigkeit von der Wellenlänge dar und sind mit der unter 2a) beschriebenen Versuchsanordnung erhalten worden. Sie unterscheiden sich nur dadurch von den direkt beobachteten Verteilungen, daß die Wellenlängenintervalle hier gleich groß gewählt sind. Die Kurven sind also die, welche erhalten werden würden, wenn statt des Prismas ein ebenso lichtstarkes Gitter zur Anwendung käme. Nicht berücksichtigt ist die Energieverteilung der Lichtquelle (Nernstfaden). Wollte man die Kurven auf die Energieeinheit des auslöschenden Lichtes beziehen, so wäre statt des allmählichen Abfalls gegen kürzere Wellen hin ein ziemlich steiler Anstieg zu zeichnen, wie dies bei den von Hrn. Lenard angegebenen Kurven<sup>3)</sup> zu sehen ist. Bei sämtlichen Verteilungen sind wegen der besseren Deutlichkeit die Maxima  $x$  ungefähr gleich hoch gezeichnet, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist (vgl. Abschnitt 4). Es dürfen daher nur die Ordinaten bei

1) Hierfür spricht die große auslöschende Absorption, welche Herr Lenard für  $\text{ZnSMn}\alpha$  gefunden hat (a. a. O. III. S. 63).

2) Es ist dies bereits von Hrn. F. Schmidt vermutet worden (a. a. O. S. 166, Anm. 1).

3) P. Lenard, a. a. O. III. S. 51.

Tabelle 3

Gattungs-atom	Erd-alkali-atom	Bande	Ausleuchtungs- bzw. Tilgungsverteilung					Temperatur bei spektraler Belichtung	Präparation
O	Ca	$\alpha$	Tilg. $\lambda$	y	Ausl.	x		200° C	Ann. d. Phys. 63. S. 268, 1920, Nr. 4
	Sr	$\alpha$	Tilg. $\lambda$	y	Ausl.	x		200° C	Ann. d. Phys. 63. S. 270, 1920, Nr. 1
S	Ca	$\alpha$		Tilg.	y	x		18° C	normal
		$\beta$		Ausl.	y	x		18° C	0,1-normal
	Sr	$\alpha$		Tilg.	y	x		18° C	normal
Se	Ca	$\beta$		Tilg.	y	x		18° C	Ann. d. Phys. 46. S. 192, 1916, Nr. 2 (erstes Präparat)
									1000 Wellenlänge in $\mu\mu$

derselben Verteilung miteinander verglichen werden, doch ist auch hier wegen der Unsicherheit bei der Intensitätsschätzung mit bloßem Auge weniger Wert auf die Ordinaten selbst, als auf die Wellenlängenangaben der Maxima und Minima zu legen.

Im einzelnen ist zu Tab. 3 noch folgendes zu bemerken. Die spektralen Verteilungen bei den Oxydphosphoren sind nach der Schwärzung gezeichnet, die bei spektraler Belichtung bei 200° C und nachherigem Hitzeaustreiben vorhanden war. Daß dabei die Schwärzung an der Stelle  $x$  der Ausleuchtung zugehört, ist bereits unter 3. bewiesen worden. Dieser Nachweis fehlt allerdings für die Stellen  $y$  und  $z$ . (Letztere wird noch gesondert behandelt werden.) Die Intensität der Schwärzung an beiden Stellen war nämlich so gering, daß einige Minuten Belichtungszeit nötig waren, um diese Maxima deutlich erscheinen zu lassen. Ein Aufleuchten bei  $y$ , welches dieser Schwärzung entsprochen hätte, war mit bloßem Auge nicht mehr bemerkbar. Wenn trotzdem das Maximum an dieser Stelle der Ausleuchtung zugeschrieben wird, so geschieht dies aus Analogie zu den übrigen Verteilungen. Es konnte ferner durch Veränderungen der Intensität des auslöschenden Lichtes festgestellt werden, daß die Maxima  $x$  und  $y$  durch das Energie-maximum der Lichtquelle in ihrer Lage nicht wesentlich beeinflußt wurden.

Bei Betrachtung der Maxima  $x$  und  $y$  in Tab. 3 fällt sofort auf, daß sich  $y$  beim Übergang von O zu Se als Gattungsatom um einen größeren Betrag nach längeren Wellen verschiebt, während  $x$  in seiner Lage fast unverändert bleibt. Genaue Wellenlängenangaben für  $x$  und  $y$  finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4

Phosphor	$x$ in $\mu\mu$	$y$ in $\mu\mu$
CaOBi $\alpha$ Ausleuchtung	872	673
SrOBi $\alpha$ „	860	670
CaSBi $\alpha$ Tilgung . .	878	750
CaSBi $\beta$ Ausleuchtung	870	761
SrSBi $\alpha$ Tilgung . .	876	753
CaSeBi $\beta$ „ . .	889	810

Die in Tab. 4 eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus 10—20 Messungen. Die Genauigkeit einer Einzelmessung be-

trug  $\pm 40 \mu\mu$ , was einer Verschiebung des Zeigers auf dem Heizblech von  $\pm 0,5$  mm entsprach (vgl. Abschnitt 2). Die Mittelwerte dürften daher auf mindestens  $\pm 20 \mu\mu$  genau sein. Man sieht, daß die Wellenlängen der Maxima  $x$  innerhalb dieser Genauigkeit konstant sind<sup>1)</sup> trotz verschiedenem Gattungs- und Erdalkaliatom. Da also beide Atome keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage des Maximums  $x$  haben und wir andererseits wegen der Länge der Wellen Grund haben anzunehmen, daß die elektrischen Kräfte des Lichtes nicht an resonanzfähigen Elektronen, sondern an ganzen schwingungsfähigen Atomen angreifen<sup>2)</sup>, so kann nur noch die Eigenschwingungsdauer des Metallatoms für die Lage des Maximums  $x$  in Betracht kommen. Tatsächlich liegt dasselbe bei ganz anderen Wellenlängen, wenn das Wismutatom durch ein anderes Metallatom ersetzt wird.<sup>3)</sup> Für das Maximum  $y$  fanden wir eine größere Verschiebung nach längeren Wellen beim Übergang von O zu Se. Da eine Veränderung des Erdalkaliatoms keine wesentliche Änderung in der Lage des Maximums  $y$  bringt, und da wir Anzeichen dafür haben, daß auch das Metallatom auf dessen Lage keinen großen Einfluß hat<sup>4)</sup>, so schreiben wir das Maximum  $y$  der Eigenschwingungsdauer des Gattungatoms (O, S, Se) zu. Daß die Verschiebung in der Wellenlänge von  $y$  beim Übergang von O zu Se durch eine Änderung in der Dielektrizitätskonstante des Phosphors verursacht ist, kann deshalb nicht gut möglich sein, weil nicht einzusehen wäre, warum eine DK-Änderung beim Übergang von Ca zu Ba fast ohne Einfluß ist.

Wir gelangen somit zu der Vorstellung, daß nicht das polarisierte Paar als Ganzes mit den Lichtwellen in Resonanz gerät, sondern daß es die einzelnen Bestandteile desselben sind, welche durch Resonanz die charakteristischen Maxima  $x$  und  $y$  hervorbringen, und zwar so, daß  $x$  der Eigenschwingungsdauer

1) Wenn man den geringen Unterschieden in der Wellenlänge trotzdem einige Bedeutung zuschreiben wollte, so könnte man sie auf einen geringen Einfluß der Dielektrizitätskonstante zurückführen, wie ein solcher von Hrn. Lenard (a. a. O. VII. S. 43) beim Übergang von Ca zu Ba von etwa derselben Größe festgestellt wurde.

2) P. Lenard, a. a. O. III. S. 69.

3) P. Lenard, a. a. O. III. S. 51.

4) Vgl. den folgenden Abschnitt.

des positiv geladenen Metallatoms und  $\gamma$  derjenigen des negativ geladenen Gattungsatoms zugehört. Es ist hiermit auch erklärlich, warum bei allen bisher untersuchten Phosphoren höchstens zwei langwellige Tilgungs- bzw. Ausleuchtungsmaxima gefunden worden sind.

Durch diese neue Erkenntnis werden unsere früheren Überlegungen, welche die Erscheinungen noch durch Resonanz des gesamten polarisierten Paares zu erklären suchten, nicht wesentlich geändert. Man sieht dies unmittelbar ein, wenn nur das Gattungsatom als resonanzfähiges Atom in Betracht kommt. Falls das Metallatom in Resonanz gerät, wären ähnliche Überlegungen wie beim polarisierten Paar anzustellen. Man könnte annehmen, daß dieses Atom schon bei Aufnahme eines Lichtquantens durch Resonanz dem aufspeichernden Atom nahe genug kommt, um ihm das aufgespeicherte Elektron mit geringer Energie zu entreißen (Tilgung). Ist die Abtrennungsarbeit jedoch zu groß, so werden mehrere Lichtquanten aufgenommen, und es wird die aufhäufende Wirkung der Wärmebewegung in den Vorgang eingeschaltet. (Vgl. Abschnitt 1.) Nicht erklärt wird mit Hilfe der Vorstellung von der Resonanz des Metallatoms die nahe Übereinstimmung der Tilgungsverteilung der  $\alpha$ -Bande mit der Ausleuchtungsverteilung der  $\beta$ -Bande von  $\text{CaSb}$ . Es besteht hier dieselbe Schwierigkeit, auf die schon Hr. Lenard bei der Annahme des polarisierten Paares hingewiesen hat<sup>1)</sup>, indem nämlich sowohl aus der Verschiedenheit der Emissionsbandenwellenlänge und der Erregungsverteilungen<sup>2)</sup>, als auch aus Untersuchungen über das magnetische Verhalten der Phosphore<sup>3)</sup> in beiden Fällen auf eine verschiedene Anzahl von Valenzelektronen bei der Bindung des Metallatoms zu schließen ist, was aber wegen der demnach bestehenden Verschiedenheit der auf das Metallatom wirkenden Kräfte eine Veränderung der Eigenschwingungsdauer desselben zur Folge haben müßte.

Aus den in Tab. 3 gezeichneten Kurven kann auch etwas über die kurzwellige Tilgungsverteilung ausgesagt werden. Es zeigt sich nämlich bei den Oxydphosphoren zwischen 500 und 600  $\mu\mu$  nicht die geringste Schwärzung. Die kurzwellige Til-

1) P. Lenard, a. a. O. III. S. 75.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 218. 1927.

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 548. 1925.

gung kann daher im äußersten Falle etwa bei  $500\ \mu\mu$ , wo die Schwärzung wieder einsetzt, beginnen und ist also gegenüber den Sulfidphosphoren, bei welchen mit Bezugnahme auf die Energieeinheit des auslöschenden Lichtes der steile Anstieg kurz hinter dem Tilgungsmaximum  $y$  einsetzt, nach kürzeren Wellen verschoben. Weniger deutlich war das Vorrücken der kurzwelligen Tilgung zu längeren Wellen bei den Selenidphosphoren daran zu erkennen, daß auch hier der steile Anstieg kurz hinter dem Maximum  $y$  erfolgte, welches jedoch bei längeren Wellen lag. Es kann somit das von Hrn. Rupp beobachtete Vorrücken der Grenzwellenlänge der kurzwelligen Tilgung zu langen Wellen beim Übergang von O zu Se<sup>1)</sup> aus den qualitativen Beobachtungen bestätigt werden.

Über das in Tab. 3 gezeichnete Tilgungsmaximum  $z$  ist folgendes zu sagen. Der Anstieg zu kürzeren Wellen ist als sicher zu betrachten. Unsicher dagegen ist der Abfall, welcher allein durch die hier einsetzende Erregungsverteilung bedingt sein kann und welcher deshalb punktiert gezeichnet ist. Der Lage nach könnte  $z$  mit dem von Hrn. Rupp auf ganz anderem Wege gefundenen Maximum der langwelligen Tilgung<sup>2)</sup> identisch sein. Da  $z$  ungefähr bei der halben Wellenlänge von  $x$  liegt<sup>3)</sup>, so könnte man annehmen, daß  $z$  durch eine Oberschwingung des Metallatoms verursacht sei. Wegen der größeren Energie der kürzeren Wellen könnte hier schon ein Lichtquant zur Abtrennung des Elektrons vom Gattungsatome genügen und es wäre somit verständlich, warum sich die Ausleuchtung bei  $x$  in Tilgung bei  $z$  verwandelt. (Vgl. auch Abschnitt 1.)

#### 7. Spektrale Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilungen bei anderen Phosphoren

Die anderen Oxyd- und Selenidphosphore, die untersucht wurden, zeigten insofern nichts Besonderes, als bei keinem dieser Phosphore die Maxima  $x$  und  $y$  deutlich voneinander zu trennen waren. Ja es schien sogar, als ob bei den Oxyd-

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 115. 1923.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 105. 1923.

3) Ein ähnlicher Fall ist bei den Erregungsverteilungen vorhanden. Hr. F. Schmidt fand nämlich, daß sich die Konstante der Serienformel bei der fünften Bandenart von derjenigen bei der zweiten Bandenart um den Faktor 2 unterscheidet (a. a. O. S. 242).

phosphoren  $\text{CaOCu}\alpha$  und  $\text{CaOSm}\alpha$  das Maximum  $x$  überhaupt nicht vorhanden wäre. Es zeigte sich nämlich bei längeren Wellenlängen als 800—900  $\mu\mu$  nicht die geringste Schwärzung. Dagegen wurde eine kontinuierliche Auslöschungsverteilung mit einem Maximum zwischen 600 und 700  $\mu\mu$  beobachtet. Ob dieses Maximum der Ausleuchtung oder Tilgung zugehört, konnte wegen der sehr geringen Intensität der Auslöschung nicht festgestellt werden. Es fällt jedoch ungefähr mit dem Ausleuchtungsmaximum  $y$  von  $\text{CaOBi}\alpha$  zusammen. Aus diesem Grunde bezeichnen wir das Maximum der kontinuierlichen Auslöschungsverteilungen von  $\text{CaOCu}\alpha$  und  $\text{CaOSm}\alpha$  mit  $y$  und nehmen an, daß es durch die Eigenschwingungsdauer des Gattungsatoms allein verursacht sei (vgl. den vorhergehenden Abschnitt). Auch die Selenidphosphore  $\text{CaSeZn}\alpha$  und  $\text{SrSeCu}\beta$  zeigten nur eine kontinuierliche spektrale Verteilung der Auslöschung, die, wie leicht zu sehen war, größtenteils der Tilgung zugehörte (Ausl. war bei beiden Phosphoren nur sehr kurzdauernd und schwach zu sehen). Das Maximum der kontinuierlichen Tilgungsverteilungen lag etwas mehr bei längeren Wellen als bei den entsprechenden Sulfidphosphoren.

#### 8. Einfluß der Temperatur auf die Ausleuchtungsverteilung von $\text{CaOBi}\alpha$

Der Einfluß der Temperatur wurde deshalb bei  $\text{CaOBi}\alpha$  besonders untersucht, weil dieser Phosphor bei den vorhergehenden Untersuchungen stets in seinem Verhalten bei etwa 200°C mit dem der anderen Phosphore bei Zimmertemperatur verglichen wurde. Auch konnte dieser Oxydphosphor deshalb besonderes zeigen, weil er sich bei Zimmertemperatur im unteren Momentanzustand befindet. Wurde dieser Phosphor bei 18°C 60 Sek. lang erregt und ebensolang spektral belichtet, so zeigte sich zunächst eine sehr schwache und verhältnismäßig breite kontinuierliche Schwärzungsverteilung mit einem Maximum zwischen 800 und 900  $\mu\mu$ . Das langwellige Ende dieser Verteilung und damit auch das Maximum verschoben sich beim Hitzeaustreiben zu kürzeren Wellen — das Maximum lag zuletzt bei etwa 660  $\mu\mu$ , um schließlich ganz zu verschwinden. Eine charakteristische Schwärzungsverteilung zeigte sich auf diese Weise nicht, doch könnte das sich zuletzt einstellende

Maximum, wie aus dessen Wellenlänge zu sehen ist, mit dem in Tab. 3 gezeichneten Maximum  $y$  identisch und also durch die Eigenschwingungsdauer des Gattungsatoms verursacht sein. Bei der zuerst vorhandenen *Auslöschungsverteilung kleiner Zentren*<sup>1)</sup> wäre anzunehmen, daß die elektrischen Kräfte des Lichtes an den ganzen Zentren angreifen. Der stark veränderlichen Größe derselben würde die große Verwaschenheit dieser Auslöschungsverteilung entsprechen. Ihrem Aussehen nach ist dieselbe in gewissem Sinne der  $u$ -Erregung analog.<sup>2)</sup> Dies zeigt sich noch deutlicher, wenn der Phosphor bei etwa  $100^{\circ}\text{C}$  erregt und spektral belichtet wird. Es erscheint hier zunächst wieder die Auslöschungsverteilung kleiner Zentren. Nach einiger Zeit, wenn dieselbe schon fast verschwunden ist, tritt beim Hitze-austreiben des Phosphors plötzlich eine charakteristische Verteilung hervor, die sehr lange bestehen bleibt. Diese wäre also analog der  $d$ -Erregung, doch soll damit nicht gesagt sein, daß ein innerer Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen besteht. Wird der Phosphor bei einer höheren Temperatur ( $200^{\circ}\text{C}$  und mehr) erregt und spektral belichtet, so zeigt sich nur die charakteristische Verteilung.

Bezüglich der Intensität der Ausleuchtung an der Stelle  $x$  konnte festgestellt werden, daß dieselbe am größten war, wenn der Phosphor bei etwa  $180^{\circ}\text{C}$  auslöschend belichtet wurde. Daß sie unterhalb dieser Temperatur geringer ist, kann dadurch erklärt werden, daß dann der molekulare lokale Temperaturanstieg größer sein muß, damit Aufleuchten stattfindet. Ein Abnehmen der Intensität der Ausleuchtung bei höheren Temperaturen ist in Übereinstimmung mit der Abnahme der Energieisolation, welche Hr. Lenard bei Sulfidphosphoren beobachtet hat.<sup>3)</sup>

1) Wegen der geringen Intensität dieser Auslöschung waren Ausleuchtung und Tilgung nicht voneinander zu trennen.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 646. 1910.

3) Vgl. P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung, a. a. O. III. S. 20. Da Hr. Rupp beobachtet hat, daß bei den Oxydphosphoren die in begrenzter Zeit erregte und von einer bestimmten Zeit an genommene Lichtsumme ein Maximum im Gebiete des DZ. hat und da die Ausleuchtung der Anzahl der erregt vorhandenen Zentren proportional ist, so könnte man eine Erklärung hierdurch versuchen wollen. Eine solche ist jedoch nicht möglich, da es nicht darauf ankommt, bei welcher Temperatur der



Eine Verschiebung des Maximums  $x$  bei Erhöhung der Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  auf  $400^{\circ}\text{C}$  konnte innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 20\ \mu\mu$  nicht gefunden werden. Dagegen zeigte sich deutlich eine Verbreiterung des Maximums  $x$  derart, daß dieses bei  $200^{\circ}\text{C}$   $90\ \mu\mu$  und bei  $400^{\circ}\text{C}$  etwa  $180\ \mu\mu$  breit war. Diese Verbreiterung ist in Übereinstimmung damit, daß eine erhöhte Wärmebewegung mehr Unordnung in die Eigenschwingungsdauern der Atome bringt.

#### **Zusammenstellung einiger neuer Ergebnisse**

Bei den Oxydphosphoren überwiegt die Ausleuchtung stark und bei den Selenidphosphoren die Tilgung, während bei den Sulfidphosphoren die Ausleuchtung ebenso häufig und im allgemeinen ungefähr gleich stark vertreten ist wie die Tilgung.

Die Intensität der Ausleuchtung ist bei den Sulfidphosphoren viel größer als bei den Oxydphosphoren. Die Intensität der Tilgung ist bei den Selenidphosphoren viel größer als bei den Sulfidphosphoren. Diese qualitativen Beobachtungen können mit Hilfe der Lenardschen Vorstellungen über den Mechanismus der Ausleuchtung und Tilgung erklärt werden.

Die quantitativen Beobachtungen über die Intensität der Auslöschung (Summe von Ausleuchtung und Tilgung) zeigen eine starke Zunahme derselben von O, S zu Se als Gattungs- bzw. von Ca, Sr zu Ba als Erdalkaliumatom.

Es wird ein Zusammenhang zwischen der Intensität der Auslöschung durch Licht und der Ausleuchtung durch hohe elektrische Felder festgestellt, derart, daß gerade diejenigen Phosphore, welche durch Licht stark ausgelöscht werden, auch die elektrische Ausleuchtung gut zeigen. Dieser Zusammenhang wird durch Auffinden einer elektrischen Ausleuchtung bei  $\text{CaSeBi}\beta$  und  $\text{BaSBi}\alpha$  bestätigt, und es wird eine Erklärung hierfür angegeben.

Die Beobachtungen über die spektrale Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilung an Wismutphosphoren bei verschiedenem Gattungsatome zeigen keine Verschiebung des Maximums  $x$ ,

---

Phosphor erregt wird. Man könnte aber auf einen Zusammenhang zwischen der erregenden und der auslöschenden Absorption schließen (Ann. d. Phys. 72. S. 104. 1923).

dagegen eine solche des Maximums  $y$  nach längeren Wellen beim Übergang von O zu S zu Se und führen zu der Vorstellung, daß nicht das polarisierte Paar als Ganzes mit den Lichtwellen in Resonanz gerät, sondern daß es die einzelnen Bestandteile desselben sind, welche die charakteristischen Maxima  $x$  und  $y$  hervorbringen, und zwar so, daß  $x$  der Eigenschwingungsdauer des positiv geladenen Metallatoms und  $y$  derjenigen des negativ geladenen Gattungsatoms zugehört.

Das von Hrn. Rupp auf ganz anderem Wege beobachtete Vorrücken der Grenzwellenlänge der kurzwelligen Tilgung zu längeren Wellen beim Übergang von O zu S zu Se kann bestätigt werden.

Bei der Beobachtung der spektralen Ausleuchtungsverteilung von  $\text{CaOBi}\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich eine der  $u$ -Erregung analoge Auslöschungsverteilung kleiner Zentren und eine der  $d$ -Erregung analoge charakteristische Ausleuchtungsverteilung. Ferner wird eine starke Verbreiterung des Maximums  $x$  mit zunehmender Temperatur und ein Maximum der Intensität der Ausleuchtung bei auslöschender Belichtung bei  $180^{\circ}\text{C}$  beobachtet.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, Hrn. Geheimrat P. Lenard für die Anregung zu dieser Arbeit und das stets fördernde Interesse meinen innigsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich auch Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt für wertvolle Ratschläge zu dauerndem Dank verpflichtet.

Heidelberg, den 9. Februar 1928.

Eingegangen 27. Februar 1928)

### 3. Untersuchungen zum Problem der Quantenelektrik; von *Gustav Mie*

(Erste Mitteilung)

#### Einleitung

1. In dieser Abhandlung wird der Versuch unternommen, eine „Wellengleichung“ für die Elektrodynamik zu gewinnen. Zuvor sei in den beiden ersten Abschnitten an einige altbekannte Dinge erinnert.

In meinen Arbeiten zur Theorie der Materie<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß man allgemein zwischen zwei Gruppen verschiedenartiger Zustandsgrößen unterscheiden muß, nämlich der Gruppe der sogenannten „Quantitätsgrößen“ und derjenigen der sogenannten „Intensitätsgrößen“. Um den Zustand eines physikalischen Systems vollständig zu beschreiben, braucht man entweder die Größen der einen oder die der anderen Art. Sind die Größen einer Art vollständig gegeben, beispielsweise die Intensitätsgrößen, so kann man die Größen der anderen Art, die Quantitätsgrößen, aus ihnen mit Hilfe der „Weltfunktion“  $\Phi$  durch gewisse partielle Differentiationen berechnen.<sup>2)</sup> Es seien beispielsweise die Intensitätsgrößen durch die Buchstaben  $f_1, f_2, f_3, \varphi$  (die Potentiale) und  $e_1, e_2, e_3, b_1, b_2, b_3$  (die Feldintensitäten) bezeichnet<sup>3)</sup>, dann bedeutet  $\Phi$  eine Funktion, die explizite nur von diesen Größen abhängt, und die zugleich eine Invariante für die Lorentz-Transformation (ein vierdimensionaler Skalar) ist. Es berechnen sich nun die Quantitätsgrößen  $v_1, v_2, v_3, \rho$  (Strom- und

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 37. S. 515. 1912.

2) a. a. O. S. 524.

3) Die Größen des Gravitationsfeldes sind hier zunächst beiseite gelassen, wir werden im letzten Abschnitt sehen, daß sie ohne jede Schwierigkeit eingeführt werden können.

Ladungsdichte) und  $b_1, b_2, b_3, h_1, h_2, h_3$  (die Felderregungen) nach folgenden Formeln:

$$(1) \quad v_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial f_i}, \quad \varrho = \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}, \quad b_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial e_i}, \quad h_i = \frac{\partial \Phi}{\partial b_i}.$$

Umgekehrt kann man auch eine „Weltfunktion“ der Quantitätsgrößen aufstellen, die ich mit  $\Psi(v, \varrho, b, h)$  bezeichnen<sup>1)</sup> will, aus der man durch ein ganz analoges Verfahren partieller Differentiationen die Ausdrücke gewinnen kann, welche die Intensitätsgrößen als Funktionen der Quantitätsgrößen darstellen.<sup>2)</sup> Zwischen den beiden Größen  $\Phi$  und  $\Psi$  besteht die Beziehung<sup>3)</sup>:

$$\Psi = \Phi + (v \cdot f) - \varrho \cdot \varphi + (e \cdot b) - (b \cdot h).$$

2. In der Mechanik diskreter Massenteilchen kann man dieselben beiden Arten von Zustandsgrößen unterscheiden. Der Freiheitsgrad des Systems sei durch die ganze Zahl  $f$  bezeichnet.

1. Die „Quantitätsgrößen“ sind die  $f$  „Koordinaten“  $q_i$ , welche die Konfiguration des mechanischen Systems bestimmen, und die  $f$  Geschwindigkeitskomponenten, die man gewöhnlich mit  $\dot{q}_i$  bezeichnet. Zwischen diesen Größen bestehen die  $f$  Differentialgleichungen:

$$(2) \quad \frac{d q_i}{d t} = \dot{q}_i.$$

2. Die Intensitätsgrößen sind die  $f$  Kräfte  $P_i$  und die  $f$  Impulse  $p_i$ . Zwischen ihnen bestehen ebenfalls  $f$  Differentialgleichungen:

$$(3) \quad \frac{d p_i}{d t} = P_i.$$

Die Intensitätsgrößen lassen sich als Funktionen der  $2f$  Quantitätsgrößen berechnen; durch die  $2f$  Differentialgleichungen (2) und (3) ist also dem Kausalitätsprinzip Genüge geleistet. Um die Ausdrücke für die Intensitätsgrößen zu gewinnen, muß

1) In meinen früheren Arbeiten (Ann. d. Phys. 37. S. 523 u. 525. 1912) habe ich statt  $\Psi$  den ziemlich unpraktischen Buchstaben  $H$  gesetzt. Wir müssen jetzt  $H$  für die Hamiltonsche Funktion reservieren, deswegen schreibe ich in dieser Arbeit  $\Psi$ .

2) a. a. O. S. 523. Gleichung (9).

3) a. a. O. S. 525. Gleichung (15).

man die sogenannte Lagrangesche Funktion  $L(q_i, \dot{q}_i)$  des Systems haben. Aus ihr berechnen sich:

$$(4) \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad P_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}.$$

Aus der Lagrangeschen Funktion  $L$  berechnet sich nun die Hamiltonsche Funktion  $H$  folgendermaßen:

$$(5) \quad H(q_i, p_i) = -L + \sum_i^f p_k \cdot \dot{q}_k,$$

wo also auf der rechten Seite die  $\dot{q}_k$  durch Funktionen der  $q_i$  und  $p_i$  zu ersetzen sind:  $\dot{q}_k(q_i, p_i)$ , die man aus der ersten Gruppe der Gleichungen (4) gewinnen kann. Wenn man die Gleichungen (4) beachtet, so liefert (5):

$$\begin{aligned} dH(q_i, p_i) &= -\sum P_i \cdot dq_i - \sum p_i \cdot d\dot{q}_i + \sum p_i \cdot d\dot{q}_i + \sum \dot{q}_i dp_i \\ &= -\sum P_i \cdot dq_i + \sum \dot{q}_i \cdot dp_i. \end{aligned}$$

Es ist also:

$$(6) \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -P_i, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i,$$

und man kann nun die Differentialgleichungen (2) und (3) auch folgendermaßen schreiben:

$$(7) \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Dies sind die Hamiltonschen Differentialgleichungen für ein mechanisches System diskreter Massenteilchen. Es sind  $2f$  Differentialgleichungen für die  $2f$  Unbekannten:  $p_i, q_i$ . Der Zahlenwert der Größe  $H$  ist im Ablauf der Zeit  $t$  invariant, er stellt die „Energie“ des Systems dar.

#### Die Hamiltonschen Differentialgleichungen in der Physik des Äthers

3. Um die Hamiltonsche Funktion für das Kontinuum Äther zu gewinnen, bilden wir zunächst:

$$(8) \quad H(b, \varphi, f, \dot{b}) = \Phi + (e \cdot b) - \varphi \cdot \varphi,$$

wo auf der rechten Seite die Größen  $e$  und  $\varphi$  durch Funktionen in  $b, \varphi, f, \dot{b}$  auszudrücken sind, die man aus den mittleren Gleichungen (1)

$$\varphi = \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}, \quad \dot{b}_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon_i}$$

gewinnt. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (1) ergibt sich:

$$\begin{aligned} dH &= -(\mathfrak{v} \cdot d\mathfrak{f}) + \varrho \cdot d\varphi - (\mathfrak{b} \cdot d\mathfrak{e}) + (\mathfrak{h} \cdot d\mathfrak{b}) + (\mathfrak{e} \cdot d\mathfrak{c}) + (\mathfrak{c} \cdot d\mathfrak{b}) \\ &\quad - \varrho \cdot d\varphi - \varphi \cdot d\varrho \\ &= -(\mathfrak{v} \cdot d\mathfrak{f}) + (\mathfrak{h} \cdot d\mathfrak{b}) + (\mathfrak{e} \cdot d\mathfrak{b}) - \varphi \cdot d\varrho, \end{aligned}$$

also:

$$(9) \quad \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{f}_i} = -\mathfrak{v}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{b}_i} = \mathfrak{h}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{b}_i} = \mathfrak{e}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial \varphi} = -\varphi.$$

Die Grundgleichungen der Elektrodynamik lassen sich nun folgendermaßen schreiben:

$$(10a) \quad \frac{\partial \mathfrak{b}_1}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{f}_1} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{b}_3} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{b}_2} \right)$$

$$(10b) \quad \frac{\partial \mathfrak{f}_1}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{b}_1} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial H}{\partial \varrho} \right).$$

Setzen wir in den rechten Seiten:

$$\varrho = \frac{\partial \mathfrak{b}_1}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{b}_2}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{b}_3}{\partial z}, \quad \mathfrak{b}_1 = \frac{\partial \mathfrak{f}_3}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial z}$$

usw., so haben wir sechs partielle Differentialgleichungen für die sechs Zustandsgrößen  $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3, \mathfrak{f}_1, \mathfrak{f}_2, \mathfrak{f}_3$ . Der Zahlenwert von  $H$  bedeutet die räumliche Dichte der Energie des elektromagnetischen Feldes.<sup>1)</sup>

4. Um die Hamiltonsche Funktion selber für das elektromagnetische Feld zu berechnen, müssen wir beachten, daß der Zustand eines Kontinuums nur durch unendlich viele Variable beschrieben werden kann. Wir werden uns zunächst in einer gewissen Annäherung mit sehr vielen Variablen begnügen, es wird sich dann leicht ein Grenzübergang machen lassen. Wir denken uns den von dem Felde eingenommenen Raum  $G$  in sehr viele (unendlich viele) Parallelfache  $dx \cdot dy \cdot dz = dG$  eingeteilt, indem wir die  $x$ -Achse in viele kleine unter sich gleiche Stücke von der Länge  $dx$  einteilen, ebenso die  $y$ - und die  $z$ -Achse in lauter gleiche Stücke  $dy$  bzw.  $dz$ . Das Koordinatentripel  $(x, y, z)$  des Mittelpunktes eines dieser Parallelfache können wir kurz die Nummer des betreffenden Parallelfachs nennen, und  $\mathfrak{b}(x, y, z)$ ,  $\varrho(x, y, z)$ ,  $\mathfrak{f}(x, y, z)$ ,  $\mathfrak{b}(x, y, z)$  sind die zu diesem Parallelfach, zu diesem „Teilchen“, gehörenden Zustandsgrößen. Die Koordinaten sind hier also nicht, wie

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 37. S. 525. Gleichung (16). 1912.

in dem Falle der Mechanik diskreter Teilchen, unter die Zustandsgrößen zu rechnen, sie treten vielmehr an die Stelle der Nummern  $i$ , die den Zustandsgrößen  $q$  und  $p$  als Suffixe angehängt werden:  $q_i, p_i$ ; es sind jetzt nicht mehr  $f$  Nummern, sondern entsprechend der Zahl der Teilchen im Kontinuum unendlich viele. Wir wollen der Kürze wegen das Teilchen  $(x, y, z)$  einmal vorübergehend mit 0, die Teilchen  $(x+dx, y, z)$  und  $(x-dx, y, z)$  mit 1 bzw. -1,  $(x, y+dy, z)$  und  $(x, y-dy, z)$  mit 2 bzw. -2,  $(x, y, z+dz)$  und  $(x, y, z-dz)$  mit 3 bzw. -3 bezeichnen (vgl. beistehende Fig. 1). Dann können wir schreiben:

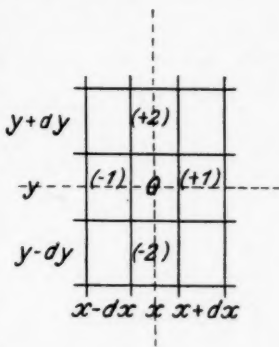


Fig. 1

$$(11) \quad \varrho_0 = \frac{b_x^0 - b_x^{(-1)}}{dx} + \frac{b_y^0 - b_y^{(-2)}}{dy} + \frac{b_z^0 - b_z^{(-3)}}{dz},$$

$$(12) \quad \begin{cases} b_x^0 = \frac{f_x^0 - f_x^{(-1)}}{dy} - \frac{f_y^0 - f_y^{(-2)}}{dz}, \\ b_y^0 = \frac{f_x^0 - f_x^{(-1)}}{dz} - \frac{f_z^0 - f_z^{(-3)}}{dx}, \\ b_z^0 = \frac{f_y^0 - f_y^{(-2)}}{dx} - \frac{f_z^0 - f_z^{(-3)}}{dy}, \end{cases}$$

und nun ist die Hamiltonsche Funktion  $\bar{H}$  des Systems definiert durch:

$$(13) \quad \int_G H(b, \varrho, f, b) \cdot dG = \bar{H}(b_i^i, f_i^i),$$

wo  $dG = dx \cdot dy \cdot dz$  ist und wo  $G$  das von dem Felde eingenommene Gebiet bedeutet. Der Index  $l$  soll die drei Zahlen 1, 2, 3, entsprechend den drei Koordinatenrichtungen  $x, y, z$  bedeuten, der Index  $i$  dagegen soll die sämtlichen „Teilchennummern“  $(x, y, z)$  durchlaufen,  $\bar{H}$  ist also wirklich eine Funktion von unendlich vielen Variablen. Wenn  $H$  nur von  $b$  und  $f$ , nicht aber von  $\varrho$  und  $b$  abhinge, so würde sich  $\bar{H}$  aus unendlich vielen Summanden zusammensetzen, von denen jeder einzelne immer nur Größen mit einem einzigen Index

$i = (x, y, z)$  enthielte. Da nun aber auch  $\varrho$  als Argument auftritt, so kommt beispielsweise  $b_x^0$  sowohl in  $H^0$  als auch in  $H^{(+1)}$ , ebenso  $b_y^0$  sowohl in  $H^0$  als auch in  $H^{(+2)}$  und  $b_z^0$  sowohl in  $H^0$  als auch in  $H^{(+3)}$  vor, ähnliches läßt sich, da auch  $b_x, b_y, b_z$  als Argumente auftreten, von  $f_x^0, f_y^0, f_z^0$  sagen. Wir wollen nun den partiellen Differentialquotienten von  $\bar{H}$  nach  $b_x^0$  bilden:

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{H}}{\partial b_x^0} = \left( \frac{\partial H}{\partial b_x} \right)^0 \cdot dG + \left( \frac{\partial H}{\partial \varrho} \right)^0 \cdot \frac{1}{dx} \cdot dG \\ \quad - \left( \frac{\partial H}{\partial \varrho} \right)^{(+1)} \cdot \frac{1}{dx} \cdot dG \\ \frac{\partial \bar{H}}{\partial b_x^0} = \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial b_x} \right)^0 - \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial H}{\partial \varrho} \right) \right)^{(+1)} \right\} \cdot dG, \end{cases}$$

wo 0 und (+1) die unendlich benachbarten Teilchen mit den Koordinaten  $(x, y, z)$  und  $(x + dx, y, z)$  bezeichnen. Wir wollen nun statt 0 allgemeiner  $i$  setzen und  $i$  alle Werte  $(x, y, z)$  annehmen lassen, dann sieht man jetzt, daß man die Gleichungen (10b) auffassen kann als folgendes System totaler Differentialgleichungen mit unendlich vielen abhängigen Variablen:

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{df_x^i}{dt} = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial (b_x^i \cdot dG)}, & \frac{df_y^i}{dt} = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial (b_y^i \cdot dG)}, \\ \frac{df_z^i}{dt} = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial (b_z^i \cdot dG)}. \end{cases}$$

Ebenso ergibt sich:

$$(16) \quad \begin{cases} \frac{\partial \bar{H}}{\partial f_x^0} = \left( \frac{\partial H}{\partial f_x} \right)^0 \cdot dG + \left( \frac{\partial H}{\partial b_y} \right)^0 \cdot \frac{1}{dx} \cdot dG \\ \quad - \left( \frac{\partial H}{\partial b_x} \right)^0 \cdot \frac{1}{dy} \cdot dG - \left( \frac{\partial H}{\partial b_y} \right)^{(+3)} \cdot \frac{1}{dx} \cdot dG \\ \quad + \left( \frac{\partial H}{\partial b_x} \right)^{(+2)} \cdot \frac{1}{dy} \cdot dG \\ \frac{\partial \bar{H}}{\partial f_x^0} = \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial f_x} \right)^0 + \left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial H}{\partial b_x} \right) \right)^{(+2)} - \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial H}{\partial b_y} \right) \right)^{(+3)} \right\} \cdot dG. \end{cases}$$

Man kann demnach die Differentialgleichungen (10a) auch als folgendes System totaler Differentialgleichungen mit unendlich vielen abhängigen Variablen schreiben:



$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d(b_x^i \cdot dG)}{dt} &= \frac{\partial \bar{H}}{\partial f_x^i}, & \frac{d(b_y^i \cdot dG)}{dt} &= \frac{\partial \bar{H}}{\partial f_y^i}, \\ \frac{d(b_z^i \cdot dG)}{dt} &= \frac{\partial \bar{H}}{\partial f_z^i}. \end{aligned} \right.$$

Wir haben somit die Grundgleichungen der Elektrodynamik genau in die Form der Hamiltonschen Differentialgleichungen gebracht. Der Zahlenwert der Größe  $\bar{H}$  ist auch hier im Laufe der Zeit  $t$  invariant, es ist die gesamte Energie des Feldes. An die Stelle der  $f$  Paare von zugeordneten Größen  $(q, p)$  treten hier die unendlich vielen Größenpaare  $(b_i^i \cdot dG, f_i^i)$ .

Die Differentiation einer Funktion eines Variablen-Kontinuums

5. Die eben hergeleiteten Differentiationsregeln für eine Funktion, die von einem Kontinuum von Variablen abhängt, lassen sich auch nach den bekannten Methoden der Variationsrechnung gewinnen. Es sei  $F$  eine Funktion, die nicht nur von einer gewissen Anzahl von Zustandsgrößen  $u, v, w, \dots$  abhängt, sondern auch von ihren Ableitungen nach den Koordinaten  $x, y, z$ , also beispielsweise von:

$$(18) \quad u^{hik} = \frac{\partial^h}{\partial x^h} \cdot \frac{\partial^i}{\partial y^i} \cdot \frac{\partial^k}{\partial z^k} u.$$

Die Funktion der unendlich vielen Variablen in allen Raumpunkten des Gebietes  $G$  ist dann:

$$(19) \quad \mathcal{F} = \int_G F(u, v, w, \dots u^{hik}, \dots x, y, z) \cdot dG.$$

Um nun den Differentialquotienten von  $\mathcal{F}$  nach dem Wert  $u_0$ , den  $u$  in einem bestimmten Punkte  $(x, y, z)$  hat, zu definieren, lassen wir  $u$  in einem *sehr kleinen* Gebiet  $\Delta G$ , welches den Punkt  $(x, y, z)$  umgibt, variieren, in der Weise, daß  $\delta u$  mit-samt allen Ableitungen nach  $x, y, z$  auf dem Rande dieses Gebietes  $\Delta G$  Null ist. Als die Variation  $\delta u_0$  der Variablen  $u^0$  bezeichne ich den folgenden Mittelwert:

$$\delta u_0 = \frac{1}{\Delta G} \cdot \int_{\Delta G} \delta u \cdot dG.$$

Wir berechnen nun die entsprechende Variation von  $\mathcal{F}$  als:

$$\delta \mathcal{F} = \int_G \left( \frac{\partial F}{\partial u} \cdot \delta u + \sum_{h,i,k} \frac{\partial F}{\partial u^{hik}} \cdot \delta u^{hik} \right) \cdot dG.$$



Dann ist die folgende Größe  $\mathcal{F}$  eine Funktion der unendlich vielen, zu den einzelnen Raumelementen  $dG$  gehörenden Größen  $u, v, \dots$ :

$$(22) \quad \mathcal{F}(u, v, \dots) = F(S_1, S_2, \dots, S_n),$$

wo  $F$  irgendeine Funktion einer endlichen Zahl  $n$  von Variablen bedeuten soll. Die ersten partiellen Ableitungen von  $\mathcal{F}$  nach den Einzelwerten  $u$  ergeben sich nun als:

$$(23) \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial u} = \frac{\partial F}{\partial S_1} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial u} + \frac{\partial F}{\partial S_2} \cdot \frac{\partial S_2}{\partial u} + \dots + \frac{\partial F}{\partial S_n} \cdot \frac{\partial S_n}{\partial u},$$

wo die Ausdrücke  $\partial S / \partial u$  sämtlich nach Formel (20) zu berechnen sind.

Es ist hier nicht der Ort, um eine allgemeine mathematische Theorie der Funktionen eines Variablenkontinuums zu entwickeln. Diese Theorie existiert schon, sie ist eingehend von Vito Volterra bearbeitet worden, auf dessen Untersuchungen<sup>1)</sup> hier nur verwiesen sei.

#### Die Wirkungskfunktion

6. Wir betrachten nun wieder ein Gebiet  $G$ , welches so ausgedehnt ist, daß auf seiner Begrenzung die sämtlichen physikalischen Größen, die zur vollständigen Beschreibung eines in  $G$  umschlossenen materiellen Systems notwendig sind, in allen Rechnungen einfach gleich Null gesetzt werden können. Diese Bedingung soll im folgenden kurz „die Randbedingung“ heißen. In dem Gebiet  $G$  sei in der Zeit von  $t_1$  bis  $t_2$  das Potential  $f_1, f_2, f_3, \varphi$  überall gegeben und zwar so, daß die Maxwell'schen Gleichungen in allen Punkten des genannten vierdimensionalen Kontinuums erfüllt sind. Damit ist dann auch, weil  $\mathbf{b} = \text{rot } \mathbf{f}$ ,  $\mathbf{e} = -\dot{\mathbf{f}} - \nabla \varphi$ , die „Weltfunktion“  $\Phi(\mathbf{f}, \text{rot } \mathbf{f}, \dot{\mathbf{f}}, \varphi, \nabla \varphi)$  überall in dem vierdimensionalen Gebiet gegeben. Wir bezeichnen nun:

$$(24) \quad U = \int_{t_1}^{t_2} \int_G \Phi(\mathbf{f}, \text{rot } \mathbf{f}, \dot{\mathbf{f}}, \varphi, \nabla \varphi) \cdot dG \cdot dt$$

als die „Wirkungsgröße“ des Systems und berechnen ihre Änderung  $\delta U$ , die einer unendlich kleinen Variation der

1) Vito Volterra, *Leçons sur les Fonctions de Lignes*. Paris 1913, ferner: P. Lévy, *Leçons d'analyse fonctionnelle*, Paris 1922.

Größen  $f$ ,  $\varphi$  in sämtlichen Punkten des betrachteten vierdimensionalen Gebietes entspricht:

$$\begin{aligned} \delta U = & \int_{t_1}^{t_2} \int_G \left\{ \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f} + \operatorname{rot} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial (\operatorname{rot} f)} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{f}} \right) \right) \cdot \delta f \right. \\ & \left. + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} - \operatorname{div} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial (\nabla \varphi)} \right) \right) \cdot \delta \varphi \right\} \cdot dG \cdot dt \\ & + \int_{t_1}^{t_2} \int_G \left( \operatorname{div} \left[ \delta f \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial (\operatorname{rot} f)} \right] + \operatorname{div} \left( \delta \varphi \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial (\nabla \varphi)} \right) \right) \cdot dG \cdot dt \\ & + \int_{t_1}^{t_2} \int_G \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{f}} \cdot \delta \dot{f} \right) \cdot dG \cdot dt. \end{aligned}$$

Hier und im folgenden wird ein Vektor, dessen drei Komponenten durch Differentiation von  $\Phi$  nach den drei Komponenten eines Vektors, z. B.  $f$ ,  $\operatorname{rot} f$  usf. gebildet sind, der Kürze halber als Differentialquotient von  $\Phi$  nach dem Vektor, z. B.  $\partial \Phi / \partial f$ ,  $\partial \Phi / \partial (\operatorname{rot} f)$  usf., geschrieben.

Von den drei Gliedern, aus denen sich  $\delta U$  zusammensetzt, verschwindet nun aber das erste, weil die Faktoren von  $\delta f_1$ ,  $\delta f_2$ ,  $\delta f_3$ ,  $\delta \varphi$  nichts anderes sind als die linken Seiten der ersten Gruppe der Maxwellschen Gleichungen. Ferner verschwindet das zweite Glied zufolge der Randbedingung, und in dem dritten läßt sich die Integration nach der Zeit ausführen:

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta U &= \int_{t_1}^{t_2} \int_G \delta \Phi \cdot dG \cdot dt \\ &= \left[ \int_G \frac{\partial \Phi}{\partial f} \cdot \delta f \cdot dG \right]_{t_1} - \left[ \int_G \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{f}} \cdot \delta \dot{f} \cdot dG \right]_{t_1} \end{aligned} \right.$$

Wir denken uns nun das ganze Kontinuum der Zustandsgrößen  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ ,  $\varphi$  in dem betrachteten vierdimensionalen Gebiet von einem oder von mehreren Parametern abhängig, bei deren Änderung sich die Zustandsgrößen so ändern, daß doch immer die Maxwellschen Gleichungen erfüllt bleiben. Mit  $\delta f$ ,  $\delta \varphi$ ,  $\delta \Phi$  seien die Differentiale gemeint, die einer unendlich kleinen Änderung dieser Parameter entsprechen. Wir gehen von einem Anfangswertsystem der  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ ,  $\varphi$  aus, das wir durch den Index 0 bezeichnen wollen, bis zu einem

Endwertsystem, dessen Größenbuchstaben ohne besonderen Index bleiben mögen. Durch Integration längs irgendeines vom Anfangswertsystem bis zum Endwertsystem führenden Weges ergibt sich aus (25):

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_{t_1}^{t_2} \int_G \Phi \cdot dG \cdot dt - \int_{t_1}^{t_2} \int_G \Phi_0 \cdot dG \cdot dt \\ & = \left[ \int_G \int_{f_0}^f \frac{\partial \Phi}{\partial f} \cdot \delta f \cdot dG \right]_{t_2} - \left[ \int_G \int_{f_0}^f \frac{\partial \Phi}{\partial f} \cdot \delta f \cdot dG \right]_{t_1} \end{aligned} \right.$$

Da die linke Seite dieser Gleichung unabhängig vom Integrationswege ist, so folgt dasselbe auch für die rechte. Die beiden Klammerausdrücke hängen also nur von dem Anfangs- und dem Endwertekontinuum der  $f$ ,  $\varphi$  in dem Raum  $G$  zur Zeit  $t_2$  bzw.  $t_1$  ab. Demnach ist:

$$\begin{aligned} \left[ \int_G \int_{f_0}^f \frac{\partial \Phi}{\partial f} \cdot \delta f \cdot dG \right]_{t_2} &= \mathcal{W}(f, \varphi, t_2) - \mathcal{W}(f_0, \varphi_0, t_2) \\ \left[ \int_G \int_{f_0}^f \frac{\partial \Phi}{\partial f} \cdot \delta f \cdot dG \right]_{t_1} &= \mathcal{W}(f, \varphi, t_1) - \mathcal{W}(f_0, \varphi_0, t_1), \end{aligned}$$

wo  $\mathcal{W}$  eine Funktion des Kontinuums der  $f$ ,  $\varphi$  in dem räumlichen Gebiet  $G$  in einer bestimmten Zeit ( $t_2$  bzw.  $t_1$ ) bedeutet, die außerdem noch die Zeit  $t$  explizite enthalten kann. Geht man bei konstant gehaltenem  $t$  von dem Wertekontinuum  $f$ ,  $\varphi$  zu einem unendlich benachbarten  $f + \delta f$ ,  $\varphi + \delta \varphi$  über, so ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial f_i} \cdot dG, \quad \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \varphi} = 0.$$

Hieraus folgt: Das Wertekontinuum der  $\varphi$  fällt aus der Funktion  $\mathcal{W}$  von selber heraus.

Zusammenfassend können wir schreiben:

$$(27) \quad \int_{t_1}^{t_2} \int_G \Phi \cdot dG \cdot dt = \mathcal{W}(f, t_2) - \mathcal{W}(f, t_1),$$

$$(28) \quad \frac{\partial \mathcal{W}(f, t)}{\partial f_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial f_i} \cdot dG,$$

$$(29) \quad \frac{d\mathcal{W}}{dt} = \int_G \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f} \cdot \frac{df}{dt} + \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial t} = \int_G \Phi \cdot dG.$$

Da  $\epsilon_i = -\frac{\partial f_i}{\partial t} - \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}$ , so folgt aus (1):

$$b_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial f_i},$$

und demnach kann man Gleichung (28) auch folgendermaßen schreiben:

$$(28a) \quad \frac{\partial \mathcal{W}(f, t)}{\partial f_i} = b_i \cdot dG.$$

$\mathcal{W}$  werden wir „die Wirkungsfunktion“ nennen.

#### Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung

7. Wir können die vier Komponenten der letzten Kolonne der Energie-Impulsmatrix<sup>1)</sup> der Ätherphysik folgendermaßen schreiben:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} T_{14} &= i \cdot (b_y \cdot b_x - b_x \cdot b_y + f_x \cdot \varrho) \\ &= i \cdot \left( \operatorname{div}(f_x \cdot b) - \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial x} \cdot b_\alpha \right) \\ T_{24} &= i \cdot (b_x \cdot b_z - b_z \cdot b_x + f_y \cdot \varrho) \\ &= i \cdot \left( \operatorname{div}(f_y \cdot b) - \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial y} \cdot b_\alpha \right) \\ T_{34} &= i \cdot (b_x \cdot b_y - b_y \cdot b_x + f_z \cdot \varrho) \\ &= i \cdot \left( \operatorname{div}(f_z \cdot b) - \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial z} \cdot b_\alpha \right) \\ T_{44} &= \Phi + (e \cdot b) - \varphi \cdot \varrho \\ &= \Phi - \operatorname{div}(\varphi \cdot b) - \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} \cdot b_\alpha. \end{aligned} \right.$$

Bilden wir nun die Integrale über ein räumliches Gebiet  $G$ , in welchem das ganze elektromagnetische Feld als ein abgeschlossenes System enthalten ist, so bekommen wir:

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 37. S. 525. Gleich. (16). 1912.

$$(31) \quad \begin{cases} \int_G T_{14} \cdot dG = -i \cdot J_1, & \int_G T_{24} \cdot dG = -i \cdot J_2, \\ \int_G T_{34} \cdot dG = -i \cdot J_3, & \int_G T_{44} \cdot dG = E, \end{cases}$$

wo  $J_1, J_2, J_3$  die Komponenten des gesamten mechanischen Impulses und  $E$  die gesamte Energie des Feldes bedeuten. Wenn wir auf ein Koordinatensystem  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, i \cdot \bar{t})$  transformieren, in welchem  $J_1 = J_2 = J_3 = 0$  sind, so gibt das vierte Integral die Ruhenergie  $E_0$  des Feldes. Und nun ist nach dem Relativitätsprinzip:

$$(32) \quad E^2 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2) = E_0^2.$$

Setzen wir die Ausdrücke (30) in die Formeln (31) ein, so bekommen wir unter Benutzung der „Randbedingung“:

$$(33) \quad \begin{cases} J_1 = \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial x} \cdot b_a \cdot dG, & J_2 = \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial y} \cdot b_a \cdot dG, \\ J_3 = \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial z} \cdot b_a \cdot dG, & E = \int_G \left( \Phi - \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial t} \cdot b_a \right) \cdot dG. \end{cases}$$

Wir setzen hier aus (28a) den Wert für  $b_a \cdot dG$  ein:

$$(34) \quad \begin{cases} J_1 = \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial x} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_a}, & J_2 = \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial y} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_a}, \\ J_3 = \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial z} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_a}, \\ E = \int_G \left( \Phi \cdot dG - \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial t} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_a} \right). \end{cases}$$

Hier ist zu beachten, daß die Ausdrücke für die partiellen Differentialquotienten einer Funktion eines Variablenkontinuums nach (20) und (23) stets den Faktor  $dG$  haben, die drei für  $J_1, J_2, J_3$  gefundenen Ausdrücke sind also wieder richtige Funktionen eines Kontinuums von Variablen. Den Ausdruck für  $E$  können wir mit Hilfe der Formel (29) umrechnen, es ergibt sich:

$$(34a) \quad E = \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial t}.$$

Die Gleichung (32) liefert jetzt:

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial t} \right)^2 - \left\{ \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial x} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_\alpha} \right\}^2 - \left\{ \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial y} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_\alpha} \right\}^2 \\ & - \left\{ \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_\alpha}{\partial z} \cdot \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial f_\alpha} \right\}^2 - E_0^2 = 0. \end{aligned} \right.$$

Dies ist die *Hamiltonsche partielle Differentialgleichung der Ätherphysik*, eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung und zweiten Grades für die Wirkungsfunktion  $\mathcal{W}$  in den unabhängigen Variablen  $t$  und dem Kontinuum der  $f_1, f_2, f_3$ .

#### Die Schrödingersche Differentialgleichung

8. Damit ist nun auch schon die Aufgabe so gut wie gelöst, die „Wellengleichung“ der Ätherphysik zu finden, wir haben uns einfach ganz an die von Schrödinger gegebenen Vorschriften<sup>1)</sup> zu halten. Ohne auf die tiefere Bedeutung einzugehen, sei nur so viel gesagt, daß durch den entscheidenden Schritt, den wir jetzt tun, das Hamiltonsche Prinzip, auf dem die Theorie bisher aufgebaut war, völlig umgestürzt wird. Das neue Prinzip, welches nun an die Stelle des Hamiltonschen tritt, genau zu formulieren, soll die Aufgabe einer später folgenden Untersuchung sein.

Wir ersetzen, der Schrödingerschen Vorschrift folgend, das Zeichen  $\partial \mathcal{W} / \partial f_\alpha$  durch den Operator  $\hbar / 2\pi i \cdot \partial / \partial f_\alpha$ , ebenso  $\partial \mathcal{W} / \partial t$  durch  $\hbar / 2\pi i \cdot \partial / \partial t$  und wenden den so aus der linken Seite von (35) entstehenden Operator auf die „Wahrscheinlichkeitsamplitude“  $\psi$  an. Die Größe  $\psi$  ist gerade so wie  $\mathcal{W}$  eine Funktion der Zeit  $t$  und des Variablenkontinuums der  $f_1, f_2, f_3$ . Wir bekommen so die folgende „Differentialgleichung“ für  $\psi(f_1, f_2, f_3, t)$ :

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \sum_1^3 \int_G \sum_\beta^3 \frac{\partial f_\beta}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial f_\beta} \int_G \sum_\gamma^3 \frac{\partial f_\gamma}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial f_\gamma} \\ & + \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \cdot E_0^2 \cdot \psi = 0. \end{aligned} \right.$$

*Dies ist die Schrödingersche Differentialgleichung für die Elektrik.*

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81. S. 133. Gleich. (35). 1926.



Die Gleichung (36) ist eine richtige partielle Differentialgleichung in einem Variablenkontinuum. Denn nach (20) und (23) enthält die Größe  $\partial\psi/\partial f_\gamma$  den Faktor  $dG$ , und somit ist

$\int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_\gamma}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial f_\gamma}$  wieder eine richtige Funktion eines Variablenkontinuums, welche sich nach  $f_\beta$  partiell differenzieren läßt. Da dieser Differentialquotient wiederum den Faktor  $dG$  hat, so ist auch das ganze zweite Glied der linken Seite eine richtige Funktion eines Variablenkontinuums. Von dem ersten Glied gilt dies selbstverständlich auch. Wenn wir also nur annehmen dürfen, daß die notwendigen Konvergenzbedingungen erfüllt sind, so hat die ganze linke Seite von (36) einen vernünftigen Sinn. Man darf wohl sagen, daß (36) eine homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung in den Variablen  $t$  und dem Kontinuum der  $f_1, f_2, f_3$  für  $\psi$  darstellt.

#### Elektrik und Mechanik

9. Falls man die durch die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\psi$  dargestellte Unschärfe der Feldlinien so weit eingeschränkt denkt, daß nur der Ort des felderregenden Korpuskels, sei es des Elektrons, sei es des als Dipol aufzufassenden Lichtquants, unscharf ist, daß aber im übrigen das Feld für diesen unsicheren Ausgangspunkt genau nach den Gesetzen der Maxwellschen Theorie bestimmt ist, so geht (36) in die von Schrödinger ausführlich behandelte mechanische „Wellengleichung“ eines einzelnen Korpuskels über. Wenn nämlich mit  $(\xi, \eta, \zeta)$  der Ort des Korpuskels bezeichnet wird, so hängt zufolge der gemachten Einschränkung das Variablenkontinuum der  $f_1, f_2, f_3$  von den Parametern  $\xi, \eta, \zeta$  ab, in der Weise, daß jede einzelne  $f$ -Größe, die zu einem Raumelement  $dG$  mit den Koordinaten  $(x, y, z)$  gehört, eine Funktion der Größen  $(x - \xi), (y - \eta), (z - \zeta)$  ist, welche die Zeit  $t$  nicht explizite enthält. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit des Korpuskels konstant ist. Danach ist, weil auch  $\psi$  als eine Funktion der Parameter  $\xi, \eta, \zeta$  angesehen werden kann:

$$(37) \quad \left\{ \int_G \sum_1^3 \frac{\partial f_\gamma}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi(f, t)}{\partial f_\gamma} = - \frac{\partial \psi(\xi, \eta, \zeta, t)}{\partial \xi}, \right.$$

. . . . .

Andererseits kann man, wie wir in der Erläuterung zu (36) gesehen haben, die linke Seite von (37) und demnach auch die Größe  $-\partial\psi/\partial\xi$  als eine Funktion des Variablenkontinuums der  $f$ -Größen und der Zeit  $t$  auffassen, ich will das dadurch andeuten, daß ich schreibe:

$$(38a) \quad \int_G \sum_1^3 \gamma \frac{\partial f_\gamma}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi(f, t)}{\partial f_\gamma} = - \frac{\partial \psi}{\partial \xi}(f, t).$$

Wir bekommen in derselben Weise weiter:

$$(38b) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_G \sum_1^3 \beta \frac{\partial f_\beta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial f_\beta} \left( - \frac{\partial \psi}{\partial \xi}(f, t) \right) \\ = \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \xi}(\xi, \eta, \zeta, t) \right) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2}. \end{aligned} \right.$$

Somit geht die Gleichung (36) in dem Falle des Feldes eines einzelnen, mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Korpuskels in die folgende Gleichung über:

$$(39) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} \right) + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot E_0^2 \cdot \psi = 0.$$

Hier ist  $\psi$  als Funktion von  $(\xi, \eta, \zeta, t)$  aufzufassen. Setzen wir in (39) für  $E_0$  die Ruhmasse eines Elektrons ein, so bekommen wir die Gleichung für die das Elektron begleitende „Wahrscheinlichkeitswelle“; setzen wir  $E_0 = 0$ , so haben wir den Fall des Lichtquants, eine Wahrscheinlichkeitswelle, die mit Lichtgeschwindigkeit fortschreitet.

Auch der Fall eines in einem Kraftfeld bewegten Elektrons läßt sich leicht behandeln. Wir müssen in diesem Falle nur die „Randbedingung“ etwas anders fassen, als wir es bei der Herleitung der Ausdrücke (33) getan haben. Wir dürfen die Zustandsgrößen  $f, \varphi$  auf dem Rande des Gebietes  $G$ , welches das Elektron mitsamt seinem ganzen Felde bis zu Entfernungen, in denen es als Null gerechnet werden darf, umschließt, hier nicht gleich Null setzen, wir müssen ihnen vielmehr auf dem Rande die Werte des „äußeren Feldes“ erteilen. Hier wird der Unschärfe der Felder eine zweite Einschränkung auferlegt, daß nämlich das *äußere* Feld scharf sei: Außerdem setzen wir, wie es die gewöhnliche Mechanik immer tut, noch zwei Annahmen ohne weiteres als zulässig voraus:

1. Das Gebiet  $G$ , welches das Korpuskel samt seinem Felde umschließt, sei so klein, daß man auf dem ganzen Rande die Potentiale des äußeren Feldes als konstant ansehen darf:  $f(\xi, \eta, \zeta, t)$ ,  $\varphi(\xi, \eta, \zeta, t)$ .

2. Die Beschleunigung des Korpuskels sei unendlich klein, so daß man auch hier bei der Berechnung der Differentialquotienten von  $\psi$  die einzelnen Größen  $f$  des Variablenkontinuums als reine Funktionen von  $(x - \xi)$ ,  $(y - \eta)$ ,  $(z - \zeta)$  auffassen darf, die die Zeit  $t$  nicht explizite enthalten.

Wenn wir die Oberfläche des Gebietes  $G$  vorübergehend mit  $S$  bezeichnen, so ist danach:

$$\int_G \operatorname{div}(\mathbf{f}_x \cdot \mathbf{b}) \cdot dG = \mathbf{f}_x(\xi, \eta, \zeta, t) \cdot \int_S (\mathbf{b} \cdot d\mathbf{S}) = \varepsilon \cdot \mathbf{f}_x(\xi, \eta, \zeta, t),$$

wo  $\varepsilon$  die Ladung des Korpuskels und  $\mathbf{f}_x$  das Potential *des äußeren Feldes* bedeuten. Ebenso wird die Rechnung in den drei anderen Ausdrücken (30) ausgeführt, an die Stelle von  $\mathbf{f}_x$  treten einfach der Reihe nach  $\mathbf{f}_y$ ,  $\mathbf{f}_z$ ,  $\varphi$ . Wir bekommen so statt der Werte (33) die folgenden:

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} J_1 &= \int_G \sum_a^3 \frac{\partial \mathbf{f}_a}{\partial x} \cdot \mathbf{b}_a \cdot dG - \varepsilon \cdot \mathbf{f}_x(\xi, \eta, \zeta, t) \\ J_2 &= \int_G \sum_a^3 \frac{\partial \mathbf{f}_a}{\partial y} \cdot \mathbf{b}_a \cdot dG - \varepsilon \cdot \mathbf{f}_y(\xi, \eta, \zeta, t) \\ J_3 &= \int_G \sum_a^3 \frac{\partial \mathbf{f}_a}{\partial z} \cdot \mathbf{b}_a \cdot dG - \varepsilon \cdot \mathbf{f}_z(\xi, \eta, \zeta, t) \\ E &= \int_G \left( \Phi - \sum_a^3 \frac{\partial \mathbf{f}_a}{\partial t} \cdot \mathbf{b}_a \right) - \varepsilon \cdot \varphi(\xi, \eta, \zeta, t). \end{aligned} \right.$$

Als Wellengleichung für das Korpuskel bekommt man nun<sup>1)</sup>:

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{2\pi i}{h} \cdot \varepsilon \cdot \varphi \right)^2 \psi - \sum_a^3 \left( \frac{\partial}{\partial \xi_a} + \frac{2\pi i}{h} \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{f}_a \right)^2 \psi \\ + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot E_0^2 \cdot \psi = 0, \end{aligned} \right.$$

1) Man vergleiche: W. Gordon, Ztschr. f. Phys. 40. S. 119. Gleich. (8). 1927. In unserer Gleichung (41) hat die imaginäre Einheit das entgegengesetzte Vorzeichen, was natürlich ganz belanglos ist.

wo statt  $\xi, \eta, \zeta$  gesetzt ist  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ . Aus der Gleichung (41) bekommt man bei Vernachlässigung der „Relativitätskorrekturen“ durch leichte Umrechnung die von Schrödinger benutzten Formen der Wellengleichung für ein einzelnes Partikelchen. Würde man im Falle eines komplizierteren Atoms für jedes einzelne der Korpuskeln, aus denen es aufgebaut ist, eine Gleichung (41) aufstellen, in welcher nun allerdings die Potentiale  $f, \varphi$  auch noch die Koordinaten der sämtlichen übrigen Korpuskeln als Parameter enthielten, so würde man durch passende Zusammensetzung aller dieser Gleichungen zu einer einzigen die Wellengleichung des komplizierteren Atoms gewinnen.

#### Ausblicke. Gravitationsfeld

10. Auf ein neues, besonders interessantes Problem kommt man jedoch, wenn man die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\psi$  wirklich als Funktion des Variablenkontinuums der  $f_1, f_2, f_3$  auffaßt, und sich nun die Aufgabe stellt, die einfachsten Integrale der partiellen Differentialgleichung (36) aufzusuchen, welche bestimmten Randbedingungen genügen. Diese Bedingungen sind, daß  $\psi$  für jede Feldkonfiguration mit endlichen Werten der Feldgrößen, die im wesentlichen auf ein endliches Gebiet  $G$  beschränkt sind, endlich bleiben soll, und daß es beim Anwachsen einzelner Feldgrößen auf sehr große Werte oder bei einer Ausbreitung des Feldes auf sehr weite räumliche Gebiete sehr schnell gegen Null fallen soll. Man möchte vermuten, daß es solche Lösungen der Gleichung (36) nur für gewisse „Eigenwerte“  $E_0$  gibt, die zu den Lichtquanten ( $E_0 = 0$ ), den Elektronen, den Atomkernen führen würden. So taucht hier das Problem des Elektrons und das Problem des Korpuskels überhaupt in einer neuen Form auf. Ich glaube aber nicht, daß die Mathematik ohne weiteres die Mittel an die Hand geben könnte, um eine so ungeheuer schwierige Gleichung wie (36) zu behandeln. Es wird wohl notwendig sein, dem Problem erst eine etwas übersichtlichere Form zu geben.

Vielleicht kann es zweckmäßig sein, auch die Vorstellungen der allgemeinen Relativität, die A. Einstein in seiner Gravitationstheorie entwickelt hat, einzuführen. Es sei hier

deswegen noch angemerkt, daß die Ausdrücke (30) und die sich aus ihnen ergebende Gleichung (36) ohne weitere Umstände durch Hinzufügung der Größen des Gravitationsfeldes erweitert werden können. Man muß dazu als Intensitätsgrößen die zehn Komponenten des Gravitationspotentials  $\omega^{\mu\nu}$ <sup>1)</sup> einführen, und als Quantitätsgrößen die „Erregung des Gravitationsfeldes“, deren vierzig Komponenten ich in meinen früheren Arbeiten mit  $f_{\mu\nu}^l$  bezeichnet habe ( $\mu, \nu, l = 1, 2, 3, 4$ ). Von den letzteren kommen allerdings nur diejenigen mit dem oberen Index 4 in Betracht, wir wollen setzen:  $f_{\mu\nu}^4 = i \cdot x_{\mu\nu}$ . Dann ergibt sich für die vierte Kolonne der Impuls-Energie-matrix:

$$(42) \left\{ \begin{aligned} T_{14} &= i \cdot \left( \operatorname{div}(\mathbf{f}_x \cdot \mathbf{b}) - \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial x} \cdot \mathbf{b}_a - \sum_{\mu, \nu} \frac{\partial \omega^{\mu\nu}}{\partial x} \cdot x_{\mu\nu} \right) \\ T_{24} &= i \cdot \left( \operatorname{div}(\mathbf{f}_y \cdot \mathbf{b}) - \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial y} \cdot \mathbf{b}_a - \sum_{\mu, \nu} \frac{\partial \omega^{\mu\nu}}{\partial y} \cdot x_{\mu\nu} \right) \\ T_{34} &= i \cdot \left( \operatorname{div}(\mathbf{f}_z \cdot \mathbf{b}) - \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial z} \cdot \mathbf{b}_a - \sum_{\mu, \nu} \frac{\partial \omega^{\mu\nu}}{\partial z} \cdot x_{\mu\nu} \right) \\ T_{44} &= \Phi - \operatorname{div}(\varphi \cdot \mathbf{b}) - \sum_1^3 \frac{\partial f_a}{\partial t} \cdot \mathbf{b}_a - \sum_{\mu, \nu} \frac{\partial \omega^{\mu\nu}}{\partial t} \cdot x_{\mu\nu} \end{aligned} \right.$$

Die Größe  $\psi$  ist nun Funktion des Kontinuums der  $f_1, f_2, f_3$ , des Kontinuums der  $\omega^{\mu\nu}$  und außerdem der Zeit  $t$ . Ersetzt man nicht allein die  $\mathbf{b}_a$  durch die Operatoren  $\hbar/2\pi i \cdot \partial/\partial f_a$ , sondern zugleich auch die  $x_{\mu\nu}$  durch die Operatoren  $\hbar/2\pi i \cdot \partial/\partial \omega^{\mu\nu}$ , so ergibt sich die durch die Gravitationsgrößen erweiterte „partielle Differentialgleichung“ für  $\psi$  ganz von selber.

1) Die hier benutzten Bezeichnungen sind von mir gebraucht in Ann. d. Phys. 69. S. 1 ff. 1922, wo man auch die genaueren Definitionen finden kann.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut der Universität,  
22. Februar 1928.

(Eingegangen 23. Februar 1928)

#### 4. *Über die Elektrizitätsleitung in Flammen;* *von P. Lenard*

Die Kenntnis über diesen Gegenstand kann unbefriedigend erscheinen, seit eine schon für gut begründet gehaltene Annahme, nach erneuter, umfassender Untersuchung<sup>1)</sup> durch eine andere ersetzt werden mußte. Indessen ergibt eingehende Betrachtung aller vorhandenen Erfahrung, daß nicht so sehr viel am bereits Erkannten zu ändern ist<sup>2)</sup> und daß man jetzt in der Lage ist, eine umfassendere widerspruchsfreie Darstellung der in Betracht kommenden Vorgänge zu geben, auch einen neuen Schluß aus alten Beobachtungen zu ziehen, was hier kurz dargestellt werden soll.

##### 1. Früheres

Vor 25 Jahren habe ich gezeigt<sup>3)</sup>: 1. daß Metallatome in der Bunsenflamme positiv geladen sind, jedoch nicht dauernd, sondern *unter fortwährendem Wechsel* von Neutralisation und Wiederladung, wobei der ungeladene Zustand der viel häufigere ist; 2. daß die beweglichen negativen Ladungen in der Flamme in Gestalt freier *Elektronen* vorhanden sind (während man bis dahin HO-Kationen annahm).<sup>4)</sup>

Diese Ergebnisse waren erhalten einerseits durch Benutzung brauchbarer Wanderungsgeschwindigkeits-Gleichungen, die

1) E. Zachmann, Diss. Heidelberg April 1923, auch Ann. d. Phys. 74. S. 461. 1924.

2) Wesentlich zu viel ist geändert worden in E. Marx, Beitrag „Flammenleitung“ im Handbuch der Radiologie 4. 1927.

3) P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung in Flammen, Ann. d. Phys. 9. S. 642. 1902.

4) Historisches hierzu: P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung und Lichtemission metallhaltiger Flammen, Heidelberger Akad. (Verl. Winter) S. 4. Note 6. 1911.

ich zuvor abgeleitet hatte<sup>1)</sup> und andererseits durch neue Beobachtungen an den *farbigen Streifen, welche von Salzperlen in der Flamme aufsteigen* und welche den Weg der Hauptmenge des Metaldampfes kenntlich machen. Diese Streifen stellen sich in horizontal gerichtetem elektrischen Felde schief und gestatten dadurch eine Messung der *Wanderungsgeschwindigkeit der Metallatome*. Für die Wanderungsgeschwindigkeit der *negativen* Teile wurden die damals schon vorhandenen Angaben von H. A. Wilson und G. Moreau benutzt, von welchen zwar später ersichtlich wurde, daß sie bloß untere Grenzwerte darstellen<sup>2)</sup>, was aber für den gezogenen Schluß auf Elektronen nichts ausmacht.

Bemerkt sei, daß für die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger in Metallflammen schon frühere und auch neuere Messungen von H. A. Wilson vorliegen<sup>3)</sup>, die viel größere Werte anzeigen als die Flammenstreifen. Es wird aber nach der von H. A. Wilson benutzten Methode gar nicht ersichtlich, welcher Art diese schnelleren positiven Träger sind, namentlich auch nicht, ob sie Metallatome sind; wohl aber ist die Methode geeignet, überhaupt die schnellsten vorhandenen Träger gesondert zu messen. Es konnte später ge-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3. S. 313. 1900. Die Gleichungen habe ich später fortschreitend verfeinert (vgl. Ann. d. Phys. 40. S. 393. 1913; 41. S. 53. 1913; 60. S. 329. 1919; 61. S. 665. 1920), was aber für die oben gedachten Schlüsse ohne Belang ist, und dabei mit Erfolg auch auf die Ionen flüssiger, genügend verdünnter Elektrolyte angewandt. Es ist jetzt in den Gleichungen alles für ihre Anwendung wesentliche vorhanden. Auch der Anschluß an die hydrodynamischen Gleichungen für größere Partikel ist gewonnen und eingehend behandelt worden (was merkwürdigerweise später Hr. Millikan für sich in Anspruch nehmen wollte; vgl. dazu W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 504 u. f. 1925). Wesentlich neu hinzugekommen und über die Gleichungen hinausgehend ist seither nur die Erkenntnis des Einflusses benachbarter Ionenladungen (P. Debye, vgl. besonders Phys. Ztschr. 24. S. 185 und 305. 1923), was aber nur in den konzentrierteren Elektrolyten wesentlich wird und wofür der Nachweis des Zutreffens durch eine Experimentaluntersuchung von A. Bühl erbracht worden ist (Ann. d. Phys. 84. S. 231, 237 u. f. 1927).

2) E. Wilckens, Diss. Heidelberg S. 37 u. f. 1914. — P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen, Heidelberger Akad. (Verlag Winter) S. 1-6, 16-19. 1914.

3) H. A. Wilson, Phil. Trans. 192. S. 516. 1899; 216. S. 63. 1916.

zeigt werden<sup>1)</sup>, daß diese schnellsten positiven Träger in sehr geringer Zahl vorhandene, andauernd positiv geladene Metallatome sind. Wir werden im vorliegenden nur die *große Hauptmenge der Metallatome* weiter verfolgen, welche durch ihr (intermittierendes) Leuchten im Flammenstreifen sichtbar sind und welche auch die Hauptmenge der für die Elektrizitätsleitung in der Flamme maßgebenden freien Elektronen liefern.

## 2. Weitere Untersuchungen

Die Methode der Flammenstreifen schien so aussichtsreich, daß ihr noch mehrere Experimentaluntersuchungen gewidmet wurden<sup>2)</sup> (deren Ergebnisse im vorliegenden w. u. verwertet werden). Dabei hat es sich aber gezeigt, daß die Methode zu eingehenderen quantitativen Schlüssen schwer ausnützbare ist, weil der Flammenstreifen das elektrische Feld in der Flamme sehr ungleichmäßig macht, und zwar am meisten gerade an der Stelle, wo die Messung am besten stattfindet [Kathodenrand des Streifens].<sup>3)</sup>

Die dann unternommene sehr eingehende Untersuchung von E. Zachmann, welche ausschließlich die ganz andere Methode der *Leitfähigkeitsmessungen* benutzte, hat danach gezeigt, daß der aus Flammenstreifen-Beobachtungen gezogene (übrigens auf zwei verschiedenen einfachen, einwandfreien Gedankengängen beruhende) Schluß, daß die Elektronenbefreiung aus den Metallatomen in der Flamme ganz oder vorwiegend bei den Zusammenstößen der Metallatome mit Metallatomen stattfindet<sup>4)</sup>, nicht zutrifft, sondern daß die *Elektronenbefreiung in der Hauptsache bei den Zusammenstößen der Metallatome mit den Flammenmolekülen* stattfindend anzunehmen ist.<sup>5)</sup>

1) E. N. Andrade, Diss. Heidelberg 1911; Phil. Mag. 23. S. 865; 24. S. 15 und 809. 1912.

2) G. Ebert, Diss. Heidelberg, Juni 1911; E. N. Andrade, Diss. Heidelberg, November 1911; Phil. Mag. a. a. O.; E. Wilckens, a. a. O. (Diss. Heidelberg 1914).

3) Vgl. E. Wilckens, a. a. O. S. 15—17.

4) P. Lenard, a. a. O. Heidelberger Akad. S. 5—6. 1911.

5) E. Zachmann, a. a. O. Die gegenseitige Einwirkung von Atomen, wodurch leicht abtrennbare Elektronen aus einem oder beiden bei den Zusammenstößen befreit werden, habe ich, in Zusammenhang mit der Befreiung der Leitungselektronen in den festen Metallen betrachtet, „Nähewirkung“ genannt (P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. S. 243—245. 1905).



Wir legen dieses Ergebnis dem Vorliegenden zugrunde. Die Flammenstreifen-Beobachtungen bei variiertem Metallgehalt, welche demselben allerdings weit mehr zu widersprechen scheinen, als ihrer erwähnten eingeschränkten Genauigkeit zugeschrieben werden kann, sind dann neu zu deuten, wie w. u. gezeigt wird (s. 9).

### 3. Gegenwärtiger Stand der Kenntnis

Es seien in den folgenden Abschnitten 3—8 die für die elektrischen Vorgänge in den Flammen maßgebenden Größen zusammengestellt, ihre Zusammenhänge, soweit bis jetzt erkannt, auf Grund des Vorbemerkten entwickelt und ihre Zahlenwerte mit derjenigen Annäherung angegeben, die der gegenwärtigen Kenntnis entspricht. Auf bereits früher genügend Veröffentlichtes wird dabei kurz hingewiesen.<sup>1)</sup>

Es bezeichne:

- $n$  die Zahl der Metallatome (oder sonstigen elektronenliefernden Atome) im Kubikzentimeter,
- $Q$  die Zahl der wanderungsfähigen (freien oder echt absorbierten) Elektronen im Kubikzentimeter (vgl. 6),
- $N$  die Zahl der Flammenmoleküle im Kubikzentimeter (7),
- $\varphi$  den Bruchteil der Metallatome, die frei (nicht chemisch gebunden) sind,
- $\beta$  die Ladungszahl, welche den Bruchteil der gleichzeitig positiv geladenen Metallatome angibt (5),
- $q$  die Emissivitätskonstante der Metallatome, welche angibt, wieviel Elektronen durchschnittlich bei einem Zusammenstoß des Metallatoms frei werden (7),
- $\alpha$  den Wiedervereinigungskoeffizienten für positive Metallatome und wanderungsfähige Elektronen ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ ) (7),
- $r$  den für  $\alpha$  mitbestimmenden Faktor, welcher die Zahl der Wiedervereinigungen (Neutralisationen) für je ein Zusammentreffen eines positiven Metallatoms mit einem Elektron angibt,
- $c$  die Einheitsstoßzahl der Metallatome, d. i. die sekundliche Zahl der Zusammenstöße eines einzelnen Metall-

1) Eine ausführliche Darstellung der Gesamtkennntnis erfolgt in W. Wiens Handbuch der Experimentalphysik, Beitrag „Flammenleitung“ von A. Becker.

atoms, dividiert durch die Zahl aller Moleküle im Kubikzentimeter ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ ) (7),

$w$  die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen

$$\left( \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \right) (4),$$

$w'$  die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der intermittierend geladenen Metallatome in der Flamme

$$\left( \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \right) (8),$$

$w_0'$  die Wanderungsgeschwindigkeit dauernd positiv geladener Metallatome in der Flamme  $\left( \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \right) (8),$

$e$  das elektrische Elementarquant.

Es sind hiernach im Kubikzentimeter gleichzeitig positiv geladen (mit je 1 Elementarquant)  $n\beta$  Metallatome, und ebenso viele Elektronen sind wanderungsfähig, soweit das betrachtete Flammenvolum elektrisch neutral ist, so daß

$$(1) \quad Q = n\beta.$$

Die Zahl der Elektronenbefreiungen aus den Metallatomen (oder sonstigen wirksamen Atomen) je Kubikzentimeter und Sekunde ist nach Hrn. Zachmanns erwähntem Ergebnis

$$(2) \quad Z_e = cn(1 - \beta)\varphi q N.$$

Die Zahl der Neutralisationen der Metallatome (Wiedervereinigungen mit wanderungsfähigen Elektronen) je Kubikzentimeter und Sekunde ist

$$(3) \quad Z_n = \alpha n\beta Q = \alpha n^2\beta^2.$$

In stationären Zustände ist  $Z_e = Z_n$ , daher

$$c(1 - \beta)\varphi q N = \alpha n\beta^2,$$

oder da  $\beta \ll 1$  gefunden wird, genügend angenähert

$$c\varphi q N = \alpha n\beta^2,$$

woraus

$$(4) \quad \beta = \sqrt{\frac{c\varphi q N}{\alpha n}}.$$

Ist ein elektrisches Feld an die Flamme gelegt, so wandern die positiv geladenen Metallatome sowohl als die wanderungsfähigen Elektronen, und da die Wanderungsgeschwindigkeit

keit der letzteren sehr viel größer ist als die der ersteren, so ist bei kleinem Feld  $F^1)$  die Stromdichte

$$J = ew F Q = ew F n \beta.$$

Die spezifische Leitfähigkeit der Flamme ist dann

$$(5) \quad L = \frac{J}{F} = ew n \beta.$$

Dies gilt, wie in den Gleichungen vorausgesetzt, im elektrisch neutralen Teil der Flamme und wenn keine äußeren elektronenbefreienden Vorgänge mitwirken, d. i. im besonderen bei kalten Elektroden<sup>2)</sup> und zwar fern von diesen, im Inneren der Flamme.

Hr. Zachmann hat Messungen ausgeführt, welche alles dies berücksichtigten, und welche überdies zum erstenmal die Schwierigkeiten einwandfreier Messung der notwendigerweise sehr kleinen elektrischen Felder überwunden haben. Er findet für die Leuchtgasflamme (2000° abs.) in runden Zahlen<sup>3)</sup>

Beim Na Gehalt	die Leitfähigkeit
$n = 6,3 \cdot 10^{13}/\text{cm}^3$	$L = 12 \cdot 10^{-8}/\Omega \text{ cm}$
$n = 6,3 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$	$L = 120 \cdot 10^{-8}/\Omega \text{ cm}$

Man kann aus diesen Angaben die Ladungszahl  $\beta$  nach Gleichung (5) berechnen, wenn  $w$ , die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Flamme bekannt ist, woraus dann auch die weiteren Größen folgen (s. 5—7).

#### 4. Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Bunsenflamme

Diese Wanderungsgeschwindigkeit ist noch niemals direkt gemessen worden; denn die ursprünglich dafür geeignet gehaltenen Methoden versagen wegen der sehr starken Diffusion

1) Vgl. E. Zachmann, a. a. O. S. 463 ff.

2) Die für *heiße Elektroden* in Betracht kommende Gleichung für die Stromdichte  $J$  findet sich in der angegebenen Arbeit „Über die Elektrizitätsleitung in Flammen“ (P. Lenard, S. 14. Gleich. (8). 1911), wo nur nach Zachmanns Ergebnis das letzte Glied unter der Wurzel  $\varphi q N$  zu heißen hat, statt  $q^2 q n$ , was aber nicht sehr viel ausmacht, da die Hauptvorgänge hier an den Elektroden sich abspielen und diese auch nach heutiger Kenntnis dort schon zutreffend berücksichtigt waren.

3) E. Zachmann, a. a. O. S. 500. Tab. 10; Bezugnahme auf frühere Beobachter ebendort, besonders auch S. 516.

der freien Elektronen, was von Hrn. E. Wilckens in überzeugenden Versuchen gezeigt worden ist.<sup>1)</sup> Es zeigen sich die nach solchen Methoden erhaltenen Werte auch abhängig von der Elektronenkonzentration nicht nur, sondern auch vom Atomgewicht des Metalls, aus welchem die Elektronen stammen, was allein schon anzeigt, daß es nicht zulässig sein kann, sie als Wanderungsgeschwindigkeiten der Elektronen zu deuten.<sup>2)</sup> Wir berechnen daher die Wanderungsgeschwindigkeit für das Vorliegende aus der Annahme, daß die Elektronen in ihrem wanderungsfähigen Zustande, d. i. vom Freiwerden bis zur nächsten Wiedervereinigung mit einem positiven Träger, überwiegend frei unter steten Reflexionen, wie Gasmoleküle ihrer kleinen Masse, in der Flamme sich bewegen.<sup>3)</sup> Es ist dann nach der für diesen Fall gültigen Wanderungsgeschwindigkeits-Gleichung<sup>4)</sup> mit den für die Moleküle der Bunsenflamme ermittelten Daten<sup>5)</sup> in runder Zahl

$$w = 50000 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \cdot 6)$$

Die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit könnte größer sein, falls die Flammenmoleküle merkliche Durchlässigkeit für

1) E. Wilckens, a. a. O. S. 37–56.

2) Ich habe sie zur besseren Unterscheidung „vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeiten“ genannt und zutreffend zu deuten gesucht (vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 3–6 u. 24–28. 1914).

3) Diese „gastheoretische“ ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen in der Bunsenflamme ließ sich nachweisen (vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 68 ff. 1913). Daß nicht (wie ursprünglich a. a. O. angenommen) stetes schnelles Wiederfreiwerden echt absorbierter Elektronen vorliegt, sondern Reflexion der Elektronen an den Flammenmolekülen, hat sich später gezeigt (P. Lenard, „Quantitatives über Kathodenstrahlen“, Neuherausgabe S. XIV. 1915); vgl. auch den Beitrag „Kathodenstrahlen“ in W. Wiens Handbuch der Experimentalphysik 14. S. 386 ff., wo sich zeigt, daß Elektronenreflexion an Gasmolekülen wie  $N_2$  bei kleinen Geschwindigkeiten ein häufiger Fall ist.

4) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 60. S. 349. Gleich. (21). 1919.

5) Meist nach den Messungen von A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 823. 1907; vgl. auch P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. S. 68 ff. 1913. Die dort zusammengestellten Daten werden auch im oben weiterfolgenden für die Bunsenflamme benutzt.

6) Der früher angegebene Wert 74000 (P. Lenard, a. a. O. S. 19. 1914) ist mit dem damals für Elektronen noch ungenau bekannten Verteilungsfaktor  $\Omega_\mu = 4$  berechnet.

die langsamen Elektronen der Flamme zeigten. Hierüber ist Sicheres noch nicht bekannt; die bisherigen Messungen an Stickstoff (bei Zimmertemperatur) zeigen für die ungeordnete Elektronengeschwindigkeit in der Flamme (rund  $\frac{1}{4}$  Volt) etwa den gaskinetischen Molekülquerschnitt an<sup>1)</sup>, mit welchem  $w$  hier gerechnet wurde. Kleiner müßte die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit dann sein, wenn viel echt absorbierende Moleküle in der Flamme sind (wie z. B. bei Cl-Gehalt); jedenfalls haben aber die Messungen von Hrn. E. Wilckens gezeigt, daß in der Bunsenflamme in runder Zahl

$$w > 10000 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}} \cdot 2)$$

Die Annahme von rund  $50000 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$  stellt jedenfalls die beste zurzeit vorhandene Kenntnis über die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Bunsenflamme dar, und wir benutzen sie im folgenden.

#### 5. Ladungszahl $\beta$

Hiernach sind aus Hrn. Zachmanns oben angegebenen Leitfähigkeitswerten nach Gleichung (5) die folgenden Werte von  $\beta$  für die beiden Metallkonzentrationen berechnet:

Na-Konzentration	Ladungszahl	Elektronenkonzentration
$n = 6,3 \cdot 10^{13}/\text{cm}^3$	$\beta = 0,00024$	$Q = 1,5 \cdot 10^9/\text{cm}^3$
$n = 6,3 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$	$\beta = 0,000024$	$Q = 1,5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^3$
metallfreie Flamme	—	$0,8 \cdot 10^8/\text{cm}^3$

1) Vgl. „Kathodenstrahlen“ in W. Wiens Handbuch der Experimentalphysik 14. S. 192; außerdem E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1106. 1927.

2) Den von Hrn. E. Marx gegen die Schlüsse aus Hrn. E. Wilckens Versuchen gemachten Einwänden vermag ich nicht zuzustimmen, was Einsichtnahme in die Dissertation (a. a. O. bes. S. 48–56) auch unmittelbar rechtfertigen dürfte. Selbstverständlich darf von weiterer Untersuchung auch weitere Aufklärung erwartet werden, jedoch nicht von Wiederholungen bereits als ungeeignet erkannter Versuche (wie die von P. Kappler und E. Marx im Handb. der Radiologie 4. 1927 beschrieben).

Es ist also  $\beta$  verkehrt proportional  $\sqrt{n}$ , wodurch die Gleichung (4) bestätigt ist. Mit zunehmender Flammentemperatur dürfte  $\beta$  steigen, da das von Hrn. Zachmann beobachtete starke Steigen der Leitfähigkeit schwerlich  $w$  allein zuzuschreiben ist.

#### 6. Elektronenkonzentration

Die Zahlen der wanderungsfähigen Elektronen,  $Q = n\beta$  [Gleichung (1)], ergeben sich unmittelbar aus den gemessenen Leitfähigkeiten nach Gleichung (5). Man findet sie für die beiden Na-Konzentrationen und für die metallfreie Flamme<sup>1)</sup>, wie in der vorstehenden Tabelle angegeben.

#### 7. Emissivitätskonstante $q$

Die Anwendung von Gleichung (4) auf die gewonnenen Werte von  $\beta$  ergibt für Na in der Bunsenflamme

$$(6) \quad \sqrt{\frac{c q q N}{\alpha}} = 600 \text{ cm}^{-\frac{3}{2}}.$$

Hierin ist die *Einheitsstoßzahl*  $c = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$  zu setzen, wenn man die *Radiusumme von Flammenmolekül und Metallatom* zu  $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  annimmt, was der durch die Diffusionsmessungen von A. Becker angezeigten durchschnittlichen Anlagerung einiger weniger fremder Atome an die Metallatome entspricht.<sup>2)</sup> Der *Wiedervereinigungskoeffizient* ist nach Langevin<sup>3)</sup>  $\alpha = 4\pi e w r$ , indem die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Metall-

1) Leitfähigkeitsmessung ebenfalls bei E. Zachmann, a. a. O. Tab. 10. S. 500.

2) Vgl. über die Diffusionsmessungen A. Becker, Heidelberger Akad. (Verlag Winter) März 1911, über deren Auswertung P. Lenard, a. a. O. S. 41 u. f. 1914. Die Diffusionsmessungen von H. A. Wilson (Phil. Mag. 24. S. 118. 1912) erscheinen nicht einwandfrei (vgl. A. Becker, Phil. Mag. 24. S. 707. 1912). Zu bemerken ist, daß wir *große Anlagerungen* („Kerne“) an die Metallatome in der Bunsenflamme, als auch nur zeitweilig vorhanden, *nicht mehr in Rechnung setzen*, da die neueren Ergebnisse alle für deren Vorhandensein früher (P. Lenard, a. a. O. S. 29 u. f. 1914) aufgezählten Anhaltspunkte verschwinden ließen.

3) P. Langevin, Thèse, Paris 1902; Compt. rend. 137. S. 177. 1903. Die an Stelle von  $\alpha$  früher (a. a. O. 1914) benutzte Größe  $c_r$  berücksichtigte auch mit großen Werten von  $r$  nicht zutreffend die elektrischen Kräfte zwischen den positiven Metallatomen und den Elektronen und ist deshalb zu verlassen.

atome sehr klein ist gegenüber der der Elektronen. Mit dem oben angenommenen Werte von  $w$  ist  $\alpha = 0,09 \text{ r cm}^3/\text{sec}$ . Die Moleküzahl in der Flamme ist  $N = 3,5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ , entsprechend einer Temperatur von  $1900^\circ \text{ C.}^1)$

Es ergibt sich mit diesen Daten nach Gleichung (6)

$$\sqrt{\frac{\varphi q}{r}} = 0,003.$$

Da  $\varphi$  in der gewöhnlichen, weder stark O- noch Cl-haltigen Flamme nicht weit unter 1 anzunehmen ist (wenig chemische Bindung der Metallatome), so ist in Annäherung

$$q = 0,000009 \cdot r,$$

und da  $r < 1$  (wenn auch wohl nicht sehr klein), so bedeutet dies, daß weniger als jeder 100 000-ste Zusammenstoß eines neutralen Na-Atoms in der Bunsenflamme zum Entweichen eines Elektrons aus ihm führt.

Für die anderen Alkalimetallatome wurde  $q$  ungefähr proportional dem Atomgewicht gefunden<sup>2)</sup>; es bleibt danach auch beim Cs-Atom die Elektronenabgabe in der Bunsenflamme ein seltenes Ereignis im Verhältnis zur Häufigkeit der Zusammenstöße.

Ebenfalls selten wurde die *Lichtemission* gefunden, die auch als Zusammenstoßwirkung erkannt ist; es zeigte sich, daß nur etwa jeder millionte Zusammenstoß eines Na-Atoms in der Bunsenflamme zu D-Lichtemission führt, und dies gab Anlaß zu denken, daß es spärlich in der Flamme vertretene Atome seien (etwa freie O-Atome), die beim Stoß die Erregung zur Lichtemission (durch „Elektronenzupfung“) bewirken.<sup>3)</sup> Ähnliches gilt vielleicht auch für die Elektronenbefreiung.

1) Vgl. die Note über die Flammenkonstanten zu Abschnitt 4.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 27. 1914; auch schon Ann. d. Phys. 17. S. 281. 1905, bestätigt durch die Messungen von Zachmann, a. a. O. (Über ältere Beobachtungen, seit Arrhenius, die zu ihrer Zeit noch nicht zu deuten waren, vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 27. Anm. 51. 1914.)

3) P. Lenard, a. a. O. S. 52. 1914. „Quantitatives über Kathodenstrahlen“ S. 285. 1918. Es ist zu bemerken, daß das Lichtquant der D-Emission 3-fach wahrscheinlicher Molekulargeschwindigkeit der Bunsenflamme entspricht, und daß diese Geschwindigkeit nach Maxwells Verteilungsgesetz doch etwa bei jedem 5000-sten Molekül vorhanden ist oder überstiegen wird.

Die Seltenheit der Neuaufladung sowohl als der Lichtemissionserregung der Metallatome in der Flamme ergibt aber doch, bei der großen Häufigkeit der Stöße, eine sehr oft wiederholte Wiederkehr der verschiedenen Zustände der einzelnen Metallatome während ihres Verweilens in der Flamme; denn die Zeit für  $10^6$  Zusammenstöße beträgt nur etwa 0,001 Sek., während welcher Zeit das Atom nur um Strecken von der Größenordnung 1 mm in der Flamme aufsteigt. Doch ist das Metallatom, z. B. Na, selbst in mäßig gefärbter Flamme ( $n = 10^{11}$ ), nach Maßgabe von  $\beta$  über 99,8 v. H. der Gesamtzeit elektrisch neutral, und bei mehr Metall wird der geladene Zustand noch seltener.

#### 8. Wanderungsgeschwindigkeit der Metallatome in der Flamme

Diese wurde nach der Methode des *Flammenstreifens* für die Hauptmenge der Metallatome unmittelbar sichtbar und daher gut der Untersuchung zugänglich. Auf die Schwierigkeiten der Feldmessung ist bereits hingewiesen (2); sie fallen am ehesten weg bei *kleinsten Metallgehalten*; wir betrachten daher zunächst nur diese.<sup>1)</sup> Es waren beim Metallgehalt

1) H. A. Wilson (Phil. Trans. 216. S. 63. 1916) hat eine fein ausgedachte, veränderte Methode der Wanderungsgeschwindigkeits-Messung der (intermittierend) leuchtenden Metallatome in der Flamme durchgeführt (stoßweise Einführung von Metall und stroboskopische Beobachtung der aufsteigenden Schichten in vertikal gerichtetem elektrischen Felde). Er findet dabei die Wanderungsgeschwindigkeiten bei geringen Metallgehalten unmerklich klein. Dies ist nicht zu verwundern; die Methode erscheint doch weniger geeignet, zu zeigen, was unter verschiedenen Umständen vorgeht, als die der *Flammenstreifen*, welche unmittelbar zeigt, daß der Streifen stets etwas schiefer läuft als die metallfreie Flamme, ausgenommen wenn der Streifen im Saum der Flamme ist, wo die Wanderung tatsächlich fehlt (P. Lenard, a. a. O. S. 644. 1902). Da bei Hrn. Wilsons Methode der Saum notwendigerweise mitleuchten muß, auch die Flamme durch ein Netz gekühlt ist, ist es möglich, daß dadurch die Verschiedenheit der Ergebnisse mitbedingt ist. Außerdem bleibt stets zu berücksichtigen, daß die Ränder des *Flammenstreifens*, sowie die der metallfreien Flamme einzeln und in ihrem ganzen Verlaufe viel günstiger beobachtbar sind, als die Schichten bei Hrn. Wilsons Versuchsweise. Wie unzutreffend aber jedenfalls die Annahme ist (E. Marx, Handbuch der Radiologie, Beitrag „Flammenleitungen“ 1927), daß die elektrische Wanderung der Metallatome im *Flammenstreifen* bloß durch allgemeine Seitwärtsbewegung der ganzen Flamme vorgetäuscht sei, dies beweist nichts



$n = 10^{10} - 10^{12}$ , bei eben noch gut sichtbaren Flammenstreifen, Beobachtungen mit den im folgenden angeführten Elementen ausführbar, wobei die beigesetzten Wanderungsgeschwindigkeiten  $w'$  sich ergaben<sup>1)</sup>, die somit ungefähr für  $n = 10^{11}$  gelten:

	Li	Na	Cs	Tl	Sr	
$w'$	0,07	0,09	0,44	0,10	0,04	cm/sec
$\beta$	0,003	0,004	0,02	0,003	0,001	Volt/cm

Die darunter stehenden Werte von  $\beta$  sind berechnet nach der dem Sinn von  $\beta$  entsprechenden Gleichung

$$(7) \quad w' = \beta w_0',$$

worin  $w_0'$  die bei dauernder positiver Ladung (mit 1 Elementarquant) geltende Wanderungsgeschwindigkeit des Metallatoms, aus der für Zusammenstöße geltenden Radiensumme (Metallatom + Flammenmolekül) berechenbar ist.<sup>2)</sup> Diese Radiensumme ist hier, wie schon oben, entsprechend den Diffusionsbeobachtungen, zu  $4 \cdot 10^{-8}$  cm angenommen worden, wonach  $w_0' = 20 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$  zu setzen war.

Vergleicht man die obigen Werte von  $\beta$  bei den drei Alkalimetallen untereinander, so sieht man, daß sie ungefähr proportional den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten sind (was bei Li, Na, Cs rund 3:5:12 wäre), wie es der Proportionalität von  $q$  mit dem Atomgewicht (7) und Gleichung (4) entspricht.

Vergleicht man zweitens den Absolutwert von  $\beta$  bei Na, wie ihn die Tabelle nach den Wanderungsgeschwindigkeits-Beobachtungen bei etwa  $n = 10^{11}$  gibt, mit den in ganz anderer Weise, nämlich aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Werten von  $\beta$ , wie sie oben angegeben wurden (5), indem man letztere nach ihrer Abhängigkeit von  $n$  für ebenfalls  $n = 10^{11}$  um-

besser als die einfache Beobachtung, daß man in derselben Flamme zwei verschiedene Metalle (z. B. Na und Li) an ihren gleichzeitigen, ineinandergelagerten Flammenstreifen mit augenfällig verschiedener Geschwindigkeit wandern sehen kann (P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. S. 241 Anmerkung, 1905).

1) Aus Tab. IV, P. Lenard, a. a. O. S. 32. 1914.

2) Vgl. die Wanderungsgeschwindigkeits-Gleichung, P. Lenard, Ann. d. Phys. 60. S. 349. (Gleichung 21). 1919.

rechnet, was  $\beta = 0,002$  ergibt, so sieht man Übereinstimmung der Größenordnung nach, und mehr war für die Flammenstreifenmessungen aus den schon eingangs angegebenen Gründen auch nicht zu erwarten.

Die Übereinstimmungen lassen — im Verein mit der sonstigen guten Darstellung der Wirklichkeit durch unsere Gleichungen — annehmen, daß die auseinandergesetzten und in die Gleichungen gebrachten Vorstellungen über die Vorgänge in den Flammen in der Hauptsache zutreffen.

Berechnet man aus  $n$  und  $\beta$  die Elektronenkonzentrationen  $Q$ , welche zu den eben verwerteten Flammenstreifenbeobachtungen gehören, so findet man sie nahe von derselben Größenordnung wie in der metallfreien Flamme (vgl. 5); nur bei Cs und Tl sind sie wesentlich höher. Dies entspricht ganz der Tatsache, daß bei Li, Na und Sr (nicht so bei Cs und Tl) in einem gewissen Bereich geringster Metallkonzentrationen, etwa um  $n = 10^{10}$  bis  $10^{12}$ , ungefähre Unabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit  $w' = \beta w_0'$  von der Konzentration gefunden wurde<sup>1)</sup>, was entgegen der Gleichung (4) zu sein scheint, aber seine Erklärung darin findet, daß  $n$  in dieser Gleichung die Gesamtzahl der elektronenliefernden Atome bedeutet und daß diese Gesamtzahl bei so geringen Metallgehalten nur wenig geändert ist gegenüber der metallfreien Flamme, wie die nahe Gleichheit der Elektronenkonzentrationen zeigt. Die elektronenliefernden Atome der metallfreien Flamme dürften C- oder H-Atome sein.

#### 9. Zu den Flammenstreifen-Beobachtungen bei höheren Metallgehalten

Diese Beobachtungen<sup>2)</sup> haben eine über das bisher Erörterte hinausgehende Tatsache gezeigt, die nun gedeutet werden soll. Es zeigte sich bei steigendem Metallgehalt des Flammenstreifens (bis  $n = 10^{14}$  ist messend verfolgt) stark zunehmende Ablenkung desselben, also stark zunehmende Wanderungsgeschwindigkeit der Metallatome, was [Gleichung (7)] als zunehmende Häufigkeit  $\beta$  des positiv geladenen Zustandes zu deuten

1) Vgl. die Zusammenstellung der Beobachtungen, P. Lenard, a. a. O. S. 32. Tab. IV. 1914.

2) Zusammengefaßt P. Lenard, a. a. O. S. 31, 32. 1914.

ist. Dies widerspricht Gleichung (4), welche Abnahme von  $\beta$  mit zunehmendem Metallgehalt  $n$  anzeigt und kann bei so hohen Metallgehalten nicht wie oben durch die auch in der metallfreien Flamme vorhandenen Elektronenbefreiungen erklärt werden. Es muß also in den stark metallhaltigen Flammenstreifen ein in Gleichung (4) nicht enthaltener Vorgang mitwirken. Bemerkenswert ist, daß Gleichung (4) bei den Leitfähigkeitsmessungen von Hrn. Zachmann, die ebenfalls bis zu hohen Metallgehalten gehen ( $n = 6 \cdot 10^{14}$ ), dennoch gültig sich zeigte (5). Es ist daher anzunehmen, daß der über Gleichung (4) hinausgehende Vorgang an die hohen elektrischen Felder geknüpft ist, welche bei den Beobachtungen der Flammenstreifen stets erforderlich sind (meist über 100 Volt/cm), während die Leitfähigkeitsmessungen mit sehr geringen Feldern (Bruchteile eines Volt/cm) erfolgten. Dies kann als Nachweis einer *Beeinflussung der Metallatome durch die Elektronen* gedeutet werden, welche bei hohen Metallgehalten und in starken Feldern *in großer Zahl und mit erheblichen Geschwindigkeiten* auf die Metallatome treffen. Die Beeinflussung dürfte in einer *Vorbereitung der elektrisch neutralen Metallatome zu erleichteter Elektronenabgabe* bestehen, so daß diese Abgabe *bei genügend schneller Aufeinanderfolge* der auftreffenden (primären) Elektronen auch *unterhalb der Grenzgeschwindigkeit (Trägerbildungsspannung)* dieser Elektronen schon erfolgt, wohl unterstützt durch die dazukommenden Molekülstöße. Die genügend schnelle Aufeinanderfolge tritt bei den für den Vorgang als nötig erkannten hohen Metallgehalten vermöge der dann ebenfalls hohen Elektronenkonzentrationen in der Flamme ein.

Durch solche aufhäufende Wirkung vieler Elektronenzusammentreffen findet auch eine andere an den Flammenstreifen beobachtete Erscheinung ihre Erklärung, nämlich die *gegenseitige Beeinflussung zweier gleichzeitig in der Flamme vorhandenen Metalle*) wenn eines derselben in großer Menge zugeführt ist, bei starken Feldern. So wurde die Wanderung von Li oder Sr sehr vermehrt, wenn gleichzeitig viel Na vorhanden war, wie besondere Flammenstreifen-Beobachtungen zeigten.<sup>1)</sup>

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. S. 240. Anm. 3. 1905; G. Ebert, Diss. Heidelberg 1911. S. 44ff.

## 10. Sekundärstrahlung der Metallatome in der Flamme

Legt man noch höhere Felder an die metallhaltige Flamme (mehrere 1000 Volt/cm), so kann infolge starker Aufhäufung der ungeordneten Elektronengeschwindigkeiten vermöge der echten Reflexionen die Grenzgeschwindigkeit (Trägerbildungsspannung) der Elektronen erreicht werden, welche zur Elektronenabgabe aus den Metallatomen auch schon bei einem einzigen Zusammentreffen mit einem Elektron ausreicht. Es tritt dann abnorm hohe Leitfähigkeit in der Flamme auch schon bei geringen Metallgehalten ein. Dies wurde bei K, Rb, Ba in der Bunsenflamme beobachtet<sup>1)</sup> und auch schon wie hier angegeben gedeutet; es war dies das erste, aus besonderer, direkter Erfahrung genommene Zeichen für *niedrig gelegene Trägerbildungsspannungen* bei diesen Metallen<sup>2)</sup>, entsprechend übrigens ihrem stark elektropositiven Charakter.

Bei hohen Metallgehalten scheint beim Übergang von schwachen zu starken elektrischen Feldern ein allmählicher Übergang stattzufinden zwischen der vorher betrachteten, aufhäufenden elektronenabtrennenden Wirkung vieler aufeinanderfolgender Elektronenzusammentreffen und der Sekundärstrahlungswirkung eines einzelnen Elektrons von genügender Geschwindigkeit in den stärksten Feldern.

Heidelberg, Radiologisches Institut, Mitte Februar 1928.

---

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 56 ff. 1914.

2) Vgl. P. Lenard, „Quantitatives über Kathodenstrahlen“ S. 151 u. 163. 1918.

(Eingegangen 27. Februar 1928)

## 5. Einwanderung von Ionen aus wäßriger Lösung in Glas; von Franz Quittner

### Einleitung

Verwendet man bei der Elektrolyse des Glases als Anode eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes, so werden durch den Strom neben den Metallkationen auch noch die in jeder wäßrigen Lösung in geringem Ausmaße dissoziierten H-Ionen an die Glasoberfläche getrieben. Während nun die *Auswanderung* von Alkaliionen aus dem Glas auch bei Zimmertemperatur immer bis zu hohen Feldstärken quantitativ dem Faradayschen Gesetz gehorcht<sup>1)</sup>, war aus den oben angeführten Gründen von vornherein zu erwarten, daß bei der *Einwanderung* von Ionen aus wäßriger Lösung die Beschaffenheit der Anode einen wesentlichen Einfluß ausüben würde. Wirklich deuteten schon die a. a. O. angeführten Versuche darauf hin, daß sowohl Alkali- als auch H-Ionen zu gleicher Zeit einwandern können und daß das Verhältnis der beiden einwandernden Ionenarten von der Konzentration der Lösung abhängig sei. Aber auch aus einem anderen Grunde lag es nahe, zu vermuten, daß unter geeigneten Bedingungen gleichzeitig Wasserstoff- und Metallionen in Glas einwandern können: denn von K. Horovitz, H. Schiller, Horovitz und Zimmermann<sup>2)</sup> wurde ja festgestellt, daß sich die verschiedenen Gläser gegenüber einer wäßrigen Lösung von Metallsalzen wie eine *reversible, metallische Mischelektrode* verhalten können, wobei, wie es H. Schiller zeigte, die im Lösungsmittel vorhandenen H-Ionen neben den Metallionen (etwa durch Austauschadsorption) elektromotorisch wirksam werden. Aus den Ansätzen für eine *reversible* Elektrode folgt aber unmittel-

1) F. Quittner, Wien. Ber. **136**. S. 151. 1927; H. Schiller, Ann. d. Phys. **83**. S. 137. 1927.

2) K. Horovitz, Zeitschr. f. Phys. **15**. S. 368. 1923; H. Schiller, Ann. d. Phys. **74**. S. 105. 1924; Horovitz u. Zimmermann, Wien. Ber. **134**. S. 355. 1925.

bar (worauf K. Horovitz, a. a. O. hingewiesen hat), daß die potentialbestimmenden Ionen bei Anlegung einer entsprechenden Spannung in die Elektrode, hier also in das Glas einwandern müssen.

Die angeführten Beobachtungen über Elektrodenfunktionen der Gläser ließen also Einwanderung sowohl von H- als auch von Metallionen (Na, K, Ag usw.) erwarten. Nun sind aber die zahlreichen Beobachtungen über Ioneneinwanderung in Glas<sup>1)</sup> fast durchweg bei hohen Temperaturen und bei Verwendung geschmolzener Salze als Anode durchgeführt worden.

Versuche unter Verwendung von wäßrigen Lösungen wurden bisher ausgeführt von M. J. Mulligan, auf Veranlassung von K. Horovitz über Silbereinwanderung aus Silbernitratlösung (vgl. Horovitz und Zimmermann, a. a. O.), von Rebbeck und Ferguson<sup>2)</sup> über H-Ioneneinwanderung aus Säurelösung und schließlich von Hurd, Engel und Vernon<sup>3)</sup> über  $\text{NH}_4$ -Einwanderung. Alle angeführten Arbeiten hatten aber nur qualitative Resultate.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurde nun an vier Schottschen Gläsern bei einer Temperatur von 520° und Feldstärken von 200000 bis 600000 V/cm die Einwanderung von Metallionen aus wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentration quantitativ untersucht und auch qualitative Experimente über H-Ioneneinwanderung angestellt. Die untersuchten Gläser von Schott, Jena, Schmelznummer 16/III, 59/III, 1447/III und 397/III sind diejenigen, die auf ihre elektromotorischen Eigenschaften von den angeführten Autoren untersucht worden sind: ihre Zusammensetzung zeigt die Tabelle.

Bei allen verwendeten Gläsern wurde vorerst auf die in den Arbeiten Anmerkung 1 beschriebene Weise die Alkalionenauswanderung untersucht und festgestellt, daß sie quanti-

1) F. Tegetmeier, Wied. Ann. **41**. S. 18. 1898; Heydweiller und Kopfermann, Ann. d. Phys. **32**. S. 739. 1910; A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **37**. S. 435. 1912 und Ann. d. Phys. **40**. S. 335. 1913; Le Blanc und Kerschbaum, Zeitschr. f. phys. Chem. **72**. S. 468. 1910 Kraus und Darby, Journ. Am. Chem. Soc. **44**. S. 2783. 1922.

2) I. W. Rebbeck u. I. B. Ferguson, Journ. Am. Chem. Soc. **46**. S. 1991. 1924.

3) Hurd, Engel u. Vernon, Journ. Am. Chem. Soc. **49**. S. 447. 1927.

Tabelle 1

Glassorte	Über 10%	Unter 10%
1447/III	Si, B, Zn	Al, Na, (As*)
16/III	Si, Na	B, Al, Ca, Zn (Mn*)
59/III	Si, B, Na	Al (Mn*)
397/III	Si, Na	B, Al, K, (As*), (Mn*)

\*) Spurenweise enthalten.

tativ entsprechend dem Faradayschen Gesetz erfolgt, also alle diese Gläser auch bei hohen Feldstärken rein elektrolytisch leiten.

### A. Einwanderung von Alkali- und Erdalkali-Ionen

#### Experimenteller Teil

In bezug auf Anordnung und Durchführung dieser Versuche sei auf die unter Anmerkung 1 auf S. 745 zitierten Arbeiten verwiesen, woselbst sich genauere Angaben über Apparatur, Berechnung der verwendeten Feldstärken usw. finden.

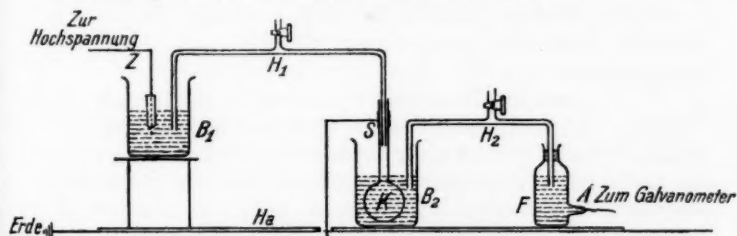


Fig. 1. Elektrolysierapparat

$Z$  = Stromzuführende Pt-Spitze

$B_1, B_2$  = Bechergläser

$H_1, H_2$  = Heber

$F$  = Kontrollflaschen als Coulombmeter

$K$  = Kölbchen mit Schutzring  $S$

$Ha$  = Hartgummiplatte auf dem Zinkblech

Die Platin-Spitze  $Z$  führt positiven Gleichstrom mit einer Spannung bis 2000 Volt zu, der nach Passieren der dünnen Wandung (Wandstärke etwa  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  cm) des Glaskölbchens  $K$  durch die Platinableitung  $A$  einem Galvanometer zugeführt wird. Die Stromstärke betrug  $10^{-5}$  A. bis  $2,4 \cdot 10^{-4}$  A., die Dauer eines Versuches 30–120 Minuten. Das der Elektrolyse unterworfenen Glaskölbchen  $K$  ist, ebenso wie das Becherglas  $B_1$  und der Heber  $H_1$ , mit der betreffenden Versuchslösung

( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) gefüllt, während Becherglas  $B_2$  und Heber  $H_2$  sowie das Fläschchen  $F$  immer  $10^{-2}$ -normale  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung enthalten.

In der Fig. 1 ist eine elektrische Heizvorrichtung der Einfachheit halber nicht gezeichnet, die es gestattet, das Becherglas  $B_2$  auf der konstanten Temperatur von  $52^\circ \text{C}$  zu halten. Wird nun an  $Z$  positive Spannung angelegt, so scheidet sich an der Pt-Ableitung  $A$  in  $F$ , entsprechend dem Stromäquivalent  $\text{NaOH}$  ab und erhöht die Alkalität in dem als Coulometer dienenden Fläschchen  $F$ ; dasselbe tritt im Kölbchen  $K$  ein, wenn in die Glaswandung keine Alkali- bzw. Erdalkalitionen eintreten können. Wandern diese aber quantitativ ein, so tritt keine Zunahme der Alkalität in  $K$  ein. Die Messung der Alkalitätszunahme in  $K$  gestattet also, den Prozentsatz der in das Kölbchen eingewanderten Alkali- bzw. Erdalkalitionen im Vergleich mit dem im Coulometer festgestellten Stromäquivalent zu bestimmen.

Diese Messung geschieht durch Titration mit tausendstelnormaler Säure und Jodeosin als Indikator<sup>1)</sup> mit hinreichender Genauigkeit.

Wie bemerkt bleibt bei der geschilderten Anordnung „mit Überführung“ die Neutralität der Kölbchenfüllung nur dann erhalten, wenn die Alkaliionen quantitativ ins Glas einwandern; im anderen Falle (wenn also entweder  $\text{H}$ -Ionen einwandern oder wenn Elektronenleitung auftritt) tritt eine *Zunahme der Alkalität* ein. Will man diese vermeiden, so läßt man Becherglas  $B_1$  und Heber  $H_1$  weg und führt die Pt-Spitze  $Z$  direkt in den Kölbchenhals ein („Anordnung ohne Überführung“): nun bildet sich an der Pt-Spitze  $Z$  bei Entladung des  $\text{SO}_4$ - ( $\text{NO}_3$ - usw.) Ions die entsprechende Säure quantitativ nach. Wandern in diesem Falle *keine Alkaliionen* ins Glas ein, so bleibt die Lösung *neutral*, während bei Einwanderung die *Azidität zunimmt*, deren Messung wieder das Ausmaß der Einwanderung anzeigt. Daraus folgt, daß nur in den extremen Fällen einer Oprozentigen bzw. 100prozentigen Einwanderung die  $\text{H}$ -Ionenkonzentration der Versuchslösung durch geeignete Wahl der Anordnung konstant gehalten werden kann, während in den dazwischenliegenden Fällen eine *Veränderung der H-*

1) Vgl. Mylius und Förster, Berl. Ber. 24. S. 1482. 1891 sowie die oben angeführten Arbeiten.



Ionenkonzentration im Verlaufe des Versuches eintritt, als deren Endergebnis eine ursprünglich neutrale Lösung  $1-2 \cdot 10^{-4}$ -normal sauer bzw. alkalisch werden kann. Dabei sind die Ergebnisse bei den Versuchen „mit Überführung“ (Heberzuführung wie in Fig. 1) als *Durchschnittswerte* der Einwanderung aus *schwach alkalischer*, bei den Versuchen „ohne Überführung“ als solche aus *schwach saurer Lösung* anzusprechen.

Da das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der H- und der Metallionen die Einwanderung stark beeinflusst, ist dies bei Beurteilung der Ergebnisse zu berücksichtigen. Um die Bedingungen für alle Versuche möglichst gleichartig zu gestalten, wurden im allgemeinen bei den einzelnen Versuchen gleich große Stromäquivalente verwendet. Als eine Fehlerquelle ist ferner der Umstand anzusehen, daß sich das destillierte Wasser als etwa hunderttausendstelnormal alkalisch erwies und mit Säure neutralisiert werden mußte. Die nicht näher bekannten alkalischen Verunreinigungen bilden also eine ständige Beimengung, die bei tieferen Konzentrationen möglicherweise eine Verfälschung hätten hervorbringen können. Deswegen wurde als tiefste Konzentrationsstufe  $10^{-3}$ -normal gewählt, bei der also die Verunreinigungen höchstens 1 Proz. ausmachen. Die Fehlerquelle, die durch die Glaslöslichkeit entstehen könnte, wurde, wie in meiner Arbeit a. a. O. beschrieben, durch Verwendung eines nichtelektrolysierten *Vergleichskölbchens* beseitigt.

Trotz dieser Fehlerquellen ließen sich die Versuche innerhalb der durch die Methode (Titration usw.) gezogenen *Fehlergrenzen von 5 Proz.* reproduzieren. Es ergab sich, daß die verschiedenen Feldstärken keinen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Einwanderung hatten, obwohl diese bei den einzelnen Versuchen in weiten Grenzen variiert wurden.

### Versuchsergebnisse

#### 1. Glas 1447/III von Schott & Gen. in Jena

In Tab. 2 und den folgenden Tabellen bedeutet die zweite Kolonne das der gesamten hindurchgegangenen Strommenge entsprechende chemische Äquivalent in  $10^{-6}$  Grammäquivalenten, das durch Titration des als Coulometer verwendeten Fläschchens *F* ermittelt wurde. In der dritten Kolonne ist die Normalität der Versuchslösungen angegeben, die durch Einwägen hergestellt wurden. Zur Verwendung gelangten nur Kahlbaum- bzw. Merckpräparate „pro analysi“. Wie bemerkt,

ist das Endergebnis der Versuche „mit Überführung“ eine etwa  $2 \cdot 10^{-4}$ -normal alkalische, bei denen „ohne Überführung“ eine etwa ebenso stark saure Versuchslösung.

a) Na-Einwanderung aus schwach alkalischer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung  
Ausgangslösung neutral. Versuche mit Überführung

Tabelle 2

Versuch	Stromäquivalent in $10^{-6}$ g Äquiv.	Kon- zentration	Einwanderung in % des Äquiv.	Mittel
15	4,14	$10^{-3}$ -normal	86	84%
16	4,39	„	82	
12	4,26	$10^{-2}$ -normal	94	
13	4,19	„	93	93%
40 <sup>1)</sup>	4,43	„	92	
17	4,55	$10^{-1}$ -normal	100	
18	4,87	„	100	100%

b) Na-Einwanderung aus schwach saurer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung  
Ausgangslösung neutral. Versuche ohne Überführung

Tabelle 3

Versuch	Stromäquivalent in $10^{-6}$ g Äquiv.	Kon- zentration	Einwanderung in % des Äquiv.	Mittel
172*)	4,53	$10^{-3}$ -normal	47,5	48,6%
173*)	4,50	„	50,5	
2	4,51	„	45	
156*)	4,36	$10^{-2}$ -normal	61	68%
158*)	4,16	„	71	
1	4,57	„	72	
167*)	4,52	$10^{-1}$ -normal	86	82%
168*	4,48	„	85	
3	4,34	„	79	
5	4,44	„	79	96,7
169*)	4,42	1-normal	100	
171*)	6,72	„	92	
188*)	4,47	„	97,5	

\*) die so bezeichneten Versuche sind schon in meiner zitierten Arbeit veröffentlicht.

1) Um zu untersuchen, wie weit die Vorbehandlung des Glases das Versuchsergebnis beeinflusst, wurde dieses Kölbchen zuerst einer länger dauernden „Ca-Einwanderung“ unterworfen und erst hierauf der angeführte Versuch durchgeführt. Die Vorbehandlung scheint wie das Ergebnis zeigt, am Ausmaß der Einwanderung nicht viel zu ändern.

c) K-Einwanderung aus  $K_2SO_4$ -Lösung „mit Überführung“

Tabelle 4

Versuch	Stromäquivalent in $10^{-6}$ g Äquiv.	Konzentration	Einwanderung	Mittel
142	5,67	$10^{-3}$ -normal	26 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
143	5,07	„	36	
19	3,80	$10^{-2}$ -normal	56	
20	4,96	„	51	54 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
23	4,49	$10^{-1}$ -normal	60	
24	4,56	„	61,3	61,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
151	4,40	„	63	

d) Lithium-Einwanderung aus  $Li_2SO_4$ -Lösung „mit Überführung“

Tabelle 5

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
30	5,23	$10^{-3}$ -normal	67	65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
31	4,50	„	64	
28	4,50	$10^{-2}$ -normal	80	
29	4,80	„	82	81 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
26	4,40	$10^{-1}$ -normal	85	
27	5,71	„	95	90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
206	4,71	1-normal	100	100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

## e) Calcium- und Bariumeinwanderung

Die ersten drei Versuche sind aus  $10^{-4}$ -normal  $Ba(OH)_2$ -Lösung „ohne Überführung“, die übrigen „mit Überführung“ durchgeführt.

Tabelle 6

Versuch	Äquivalent	Lösung	Kon- zentration	Ein- wanderung	Mittel
181	4,43	$Ba(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-4}$ -normal	2	1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
182	4,26	„	„	0	
11	4,96	„	$10^{-4}$ -normal	3	3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
43	5,23	$CaCl_2$	$10^{-3}$ -normal	16	16 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
32	4,79	„	$10^{-1}$ „	12	13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
39	4,57	„	$10^{-1}$ „	14	
42	5,35	$Ba(NO_3)_2$	$10^{-1}$ „	17	17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Zum Ergebnis ist zu bemerken, daß bei den Versuchen „mit Überführung“ die stärkste Veränderung der Alkalität auftritt, daher auch die Fehlermöglichkeiten am größten sind.

Die geringe scheinbare Einwanderung ist teilweise dadurch zu erklären, daß die im destillierten Wasser als Verunreinigungen vorhandenen Alkaliionen eingewandert sind. Wenn also überhaupt eine Einwanderung von Erdalkaliionen vorkommt, so ist sie jedenfalls minimal.

## 2. Glas 16/III von Schott (Rotstrichglas)

### a) Na-Einwanderung aus $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung „mit Überführung“

Tabelle 7

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
59	4,61	$10^{-3}$ -normal	34% <sup>0</sup>	32% <sup>0</sup>
61	4,56	„	31	
53	5,05	$10^{-2}$ -normal	58	60% <sup>0</sup>
55	4,62	„	62,5	
144	4,50	$10^{-1}$ -normal	73	70% <sup>0</sup>
145	4,80	„	67	

### b) Na-Einwanderung aus $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung „ohne Überführung“

Tabelle 8

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
58	4,99	$10^{-3}$ -normal	20	19% <sup>0</sup>
60	4,66	„	17	
54	5,31	$10^{-2}$ -normal	41	41% <sup>0</sup>
56	4,44	„	42	
149	5,30	$10^{-1}$ -normal	47	46% <sup>0</sup>
150	5,30	„	45	

Es wurden auch Versuche über die Na-Einwanderung in dieses Glas ausgeführt, wenn bei den einzelnen Versuchen die Na-Ionenkonzentration konstant, die H-Ionenkonzentration aber verschieden war. Bei Verwendung einer  $10^{-2}$ -normalen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die etwa  $2 \cdot 10^{-4}$ -normal sauer war, ergab sich eine Na-Einwanderung von 22 Proz.; war dieselbe Lösung etwa  $4,5 \cdot 10^{-4}$ -normal sauer, eine solche von nur 7 Proz. (Versuche „ohne Überführung“). Nimmt man noch die Versuche 54 und 56 aus Tab. 8 dazu und zeichnet man den Prozentsatz der Na-Einwanderung als Funktion der Azidität (gerechnet aus dem Mittel derselben zu Beginn und nach Schluß des Versuches), so ergibt sich die Darstellung Fig. 2.

Daß die Na-Einwanderung aus saurer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wirklich linear mit der H-Ionenkonzentration abnimmt, ergibt sich auch daraus, daß man von saurer Lösung ausgehend und durch Verwendung der „Überführung“ die Versuche 54 und 56 in um-

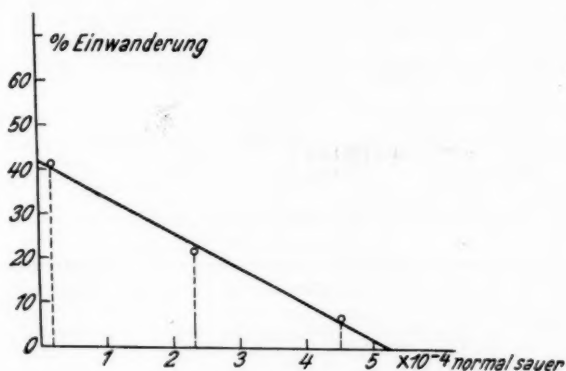


Fig. 2

gekehrter Richtung (sauer  $\rightarrow$  neutral) ausführen kann und in genügender Übereinstimmung 47 Proz. erhält.

Beim Übergang zum alkalischen Gebiet, wobei die H-Ionenkonzentration sprunghaft abnimmt, ist dieser lineare Zusammenhang keineswegs mehr gegeben; die Einwanderung steigt von 41 Proz. auf nur 60 Proz. an, also viel langsamer, als es der sprunghaften Abnahme der H-Ionenkonzentration in der Nähe des Neutralpunktes entsprechen würde.

c) *K-Einwanderung aus  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung „mit Überführung“*

Tabelle 9

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
66	4,91	$10^{-3}$ -normal	6	7%
67	4,86	„	8	
64	4,78	$10^{-2}$ -normal	15	
65	4,67	„	9	11%
68	4,95	„	8	
62	4,53	$10^{-1}$ -normal	15	
63	4,67	„	14,5	15%

d) Lithium-Einwanderung aus  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 

Tabelle 10

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Überführung		Einwanderung		Mittel	
							mit Überf.	ohne Überf.
79	3,95	$10^{-3}$ -normal	mit		13}		16%	
127	4,90	"	mit		18}			
75	4,21	$10^{-2}$ -normal	mit		29}		31%	
76	4,35	"	mit		34}			
77	4,10	$10^{-2}$ -normal		ohne		12}		14%
78	4,10	"		ohne		15}		
73	4,19	$10^{-1}$ -normal	mit		60}		59%	
74	4,20	"	mit		57}			

## e) Calcium- und Bariumeinwanderung „mit Überführung“

Tabelle 11

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Lösung	Einwanderung
71	4,33	$10^{-2}$ -normal	$\text{CaCl}_2$	1%
81	5,00	"	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	16%
82	4,24	"	"	2,5%

## 8. Glas 59/III von Schott

a) Na-Einwanderung aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung

Da bei diesem Glas schon in  $10^{-2}$ -normaler Lösung quantitative Einwanderung eintritt, wurde eine höhere Konzentration nicht mehr untersucht.

Tabelle 12

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Überführung		Einwanderung		Mittel	
					mit Überf.	ohne Überf.	mit Überf.	ohne Überf.
97	4,31	$10^{-3}$ -normal	mit		93		91%	
99	4,40	"	mit		90			
98	4,50	"		ohne		52		55%
100	4,43	"		ohne		57		
93	4,62	$10^{-2}$ -normal	mit		100		100%	
95	5,67	"	mit		100			
94	4,44	"		ohne		83		85%
96	4,33	"		ohne		88		

Auch hier wurde der Einfluß der H-Ionenkonzentration durch Versuche in saurer Lösung klargelegt. Durch den größeren Prozentsatz der Einwanderung wird es bewirkt, daß z. B. in  $10^{-2}$ -normaler  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei den Versuchen „ohne Über-

# Einwanderung von Ionen aus wäßriger Lösung in Glas 755

führung“ die Lösung etwa  $3 \cdot 10^{-4}$ -normal sauer wird. Von einer solchen Azidität wurde auch ausgegangen; es ergab sich „mit Überführung“ 93 Proz. Einwanderung, „ohne Überführung“ 70 Prozent. Eine analoge Darstellung wie in Fig. 2 ergibt, daß auch hier die Einwanderung im sauren Gebiet mit zunehmender Azidität linear abnimmt.

## b) K-Einwanderung aus $K_2SO_4$ -Lösung „mit Überführung“

Tabelle 13

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
110	4,52	$10^{-3}$ -normal	30	32%
111	4,87	„	34	
108	4,55	$10^{-2}$ -normal	31	33%
109	4,42	„	35	
107	4,65	$10^{-1}$ -normal	56	57%
137	4,60	„	59	

## c) Lithium-Einwanderung aus $Li_2SO_4$ -Lösung „mit Überführung“

Tabelle 14

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
126	5,25	$10^{-3}$ -normal	68	70%
123	4,30	„	72	
119	3,89	$10^{-2}$ -normal	92	92%
112	4,00	„	92,5	
121	3,93	$10^{-1}$ -normal	100	100%
122	4,65	„	100	

## d) Calcium- und Barium-Einwanderung „mit Überführung“

Tabelle 15.

Versuch	Lösung	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
128	$CaCl_2$	5,10	$10^{-2}$	1	1%
129	„	5,10	$10^{-2}$	1	
136	„	4,20	$10^{-2}$	0	
134	$Ba(NO_3)_2$	4,55	$10^{-2}$	7,5	6,5%
135	„	5,10	$10^{-2}$	6	

## 4. Glas 397/III von Schott

Diese Glasschmelze wird, wie uns Hr. Dr. E. Berger der Glaswerke Schott & Gen. freundlichst mitteilte, daselbst nicht mehr hergestellt. Deswegen und aus Materialmangel wurde nur die Na- und K-Einwanderung untersucht, letztere besonders

deshalb, weil bei diesem Glas von H. Schiller<sup>1)</sup> das Bestehen einer Kaliumelektrode mit ziemlicher Annäherung im Intervall 0,024—0,2-normal nachgewiesen wurde.

a) *Na-Einwanderung aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung „mit Überführung“*

Tabelle 16

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
138	6,10	$10^{-3}$ -normal	60	60%
139	5,70	"	60	
91	3,39	$10^{-2}$ -normal	70	70%
92	4,10	"	70	
90	4,17	$10^{-1}$ -normal	76	76%

b) *K-Einwanderung aus  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung „mit Überführung“*

Tabelle 17

Versuch	Äquivalent	Konzentration	Einwanderung	Mittel
88	4,56	$10^{-3}$ -normal	84	82%
89	4,41	"	81	
83	4,12	$10^{-2}$ -normal	89	86%
84	4,33	"	83	
86	4,32	$10^{-1}$ -normal	94	91%
87	4,62	"	88	

**B. Einwanderung von Silber-, Zink- und Kupferionen**

Die Anwendung der oben geschilderten Methode, die Einwanderung indirekt durch Bestimmung der H-Ionenkonzentration zu ermitteln, ist bei Metallen, die sich mit Wasser nicht zersetzen, nicht anwendbar; es könnte ja eine Einwanderung auch durch Abscheidung an der Glaswand in metallischer Form vorgetäuscht werden. Auch spielen, wie orientierende Versuche zeigten, nicht näher untersuchte Prozesse (wahrscheinlich Bildung von Komplexsalzen) eine fälschende Rolle.

Es liegt nahe, die Einwanderung direkt aus der chemischen Bestimmung der Menge der betreffenden Metallionen in einem Versuchskolben der Anordnung Fig. 1 vor und nach dem Versuche zu erschließen. Bei der geringen, durch die Elektrolyse bewegten Masse ist es aber im allgemeinen nicht möglich, mit den gebräuchlichen chemischen Methoden eine hinreichende Genauigkeit zu erzielen. Auf Rat von Hrn. Dozenten Dr. F. Feigl vom II. chem. Institut der Universität Wien wurden schließ-

<sup>1)</sup> H. Schiller, Ann. d. Phys. 74 S. 121. 1924.



lich die von ihm mitgeteilten „Methoden zur Metallbestimmung mittels spezifischer Atomgruppen in organischen Verbindungen“ verwendet, die Hr. Dozent Dr. F. Feigl uns in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte und durch seine Mitarbeiter ausführen ließ.

Die Apparatur der Versuche blieb dieselbe; es wurde ausschließlich die „Anordnung ohne Überführung“ verwendet (direkte Zuführung durch Platinspitze), da eine Heberüberführung durch Abhebern oder Diffusion leicht größere Fehler hätte verursachen können.

Das Kölbchen wurde mit einer  $1/100$ — $1/200$ -normalen Lösung des betreffenden Metallsalzes gefüllt und zwar wurde die eingefüllte Flüssigkeit in einer geeichten Bürette genau abgemessen. Die Elektrolyse ging bei einer Temperatur von  $60$ — $70^\circ$  vor sich, um bei vergrößerter Leitfähigkeit eine möglichst große Elektrizitätsmenge durchschicken zu können. Nach Beendigung des Versuches wurde das Kölbchen entleert und mehreremal mit konzentrierter und verdünnter Salpetersäure nachgespült, um auch etwa am Glase abgeschiedenes Metall zu lösen. Das Äquivalent der bei einem Versuche durch das Glas geleiteten Elektrizitätsmenge betrug  $12$ — $17 \cdot 10^{-6}$  Grammäquivalente (also 3—4mal so viel wie bisher) und wurde durch das als Coulometer dienende Fläschchen bestimmt. Die durch die Elektrolyse bewegte Masse war gewöhnlich nur etwa 10 Proz. der im Kölbchen enthaltenen; wenn also die *Fehlergrenzen* der chemischen Analysenmethoden  $\pm 1$ — $1,5$  Proz. betrugen, so bedeutet das für die Versuche eine solche von  $\pm 10$ — $15$  Proz. des Äquivalents.

Bei allen Versuchen dieses Abschnittes ist zu beachten, daß die Anordnung „ohne Überführung“ verwendet wurde und daß das Stromäquivalent größer ist; so wurden ursprünglich neutrale Lösungen nach Beendigung des Versuches fast  $10^{-3}$ -normal sauer.

**1. Silbereinwanderungsversuche**  
**aus etwa  $1/200$ -normaler  $\text{AgNO}_3$ -Lösung**  
(Gemeinsam mit Hrn. A. Deutsch)

Die Silberanalyse geschah hier durch die Bestimmung als Silberamidobenzothiazol (vgl. A. Deutsch, Dissertation, Wien 1928), die von Hrn. Deutsch ausgeführt wurde. Der Titer der ersten  $1/210,8$ -normalen  $\text{AgNO}_3$  ist mehrfach übereinstimmend bestimmt worden (vgl. Dissertation Deutsch) und

auch die dreimalige Titerbestimmung der zweiten, etwas schwächeren Lösung ergab nur Abweichungen  $\pm 1$  Proz. Die beiden Gläser 59/III und 16/III wurden deswegen verwendet, weil die Silberelektrodenfunktion bei 59/III bis in die tiefsten Konzentrationen am ausgeprägtesten ist, während 16/III im Intervall  $10^{-3}$ — $10^{-2}$ -normal beträchtliche Abweichungen vom Potentialwert, den eine Silberelektrode theoretisch geben würde, zeigt (vgl. Horovitz und Zimmermann a. a. O. S. 306).

**Silbereinwanderung aus Silbernitratlösung in Glas 59/III  
und 16/III (ohne Überführung)**

Tabelle 18

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Glas	Versuch	Kon- zentration	Silbergehalt der Füllung (nach Titer) in g Ag	Auswage in g Ag	Silbergehalt der Auswage in g Ag	Verlust (Ein- wanderung) in g Ag	Strom- äquivalent in g Ag	Ein- wanderung in %
59/III	112	n/216,8	0,010944	0,0468	0,009594	0,00135	0,00133	102%
59/III	130	n/238,3	0,009963	0,0433	0,008876	0,00108,	0,00136 <sub>2</sub>	80%
59/III	131	n/238,3	0,009963	0,0431	0,008835	0,00112,	0,00156 <sub>2</sub>	73%
16/III	132	n/238,3	0,00813	0,0362	0,00740	0,00073	0,00164	45%
16/III	133	n/238,3	0,00725	0,0311	0,00638	0,00087	0,00148	59%
16/III	134	n/238,3	0,00725	0,0309	0,00632	0,00093	0,00148	63%

Kolonne IV gibt das Gewicht derjenigen Silbermenge an, die nach der Titerbestimmung die das Kölbchen füllende Silbernitratlösung vor dem Versuche enthalten hat, Kolonne VI die Silbermenge nach dem Versuche. Kolonne V, das Gewicht des im Filtertiegel gewogenen Silberamidobenzothiazols, ist angeführt um zu zeigen, wie große Auswagen die kleinen verwendeten Silbermengen nach der erwähnten Methode ergeben: der gewogene Körper enthält nur etwa 20 Proz. Ag, so daß die Genauigkeit verhältnismäßig groß ist.

Der Mittelwert aus den 3 Versuchen an Glas 59/III ergibt 84 Proz. Einwanderung, bei Glas 16/III aber nur 55 Proz. Zieht man in Betracht, daß beim ersten Versuch, der die größte Abweichung (17 Proz.) vom Mittelwert ergibt, eine etwas stärkere Lösung verwendet wurde, so liegt die Streuung der einzelnen Versuchswerte wirklich innerhalb der Fehlergrenze  $\pm 15$  Proz. der Methode. Sichergestellt scheint jedenfalls zu sein, daß bei Glas 59/III fast quantitative, bei 16/III weit schwächere, aber immerhin sicher nachweisbare Silbereinwanderung vorliegt.

Da, wie erwähnt, die Silberversuche aus einer weit stärker sauren Lösung vor sich gingen als die Alkaliversuche, so ergibt ein Vergleich der obigen Resultate (z. B. mit den Tab. 8 und 12), daß in beiden Fällen die Silbereinwanderung durch gleichzeitig vorhandene H-Ionen weniger beeinflusst wird, als die Einwanderung der Alkaliionen.

2. Zinkeinwanderung aus  $1,55 \cdot 10^{-2}$ -normaler  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   
in Glas 16/III und 1447/III  
(Gemeinsam mit Hrn. H. Gleich)

Bei der hier verwendeten Methode der Zinkbestimmung mit Benzimidazol (vgl. H. Gleich, Dissertation, Wien 1927) wird das Zink als reines  $\text{ZnO}$  gewogen. Auch hier hat H. Gleich eine Lösung verwendet, deren Titer schon öfters übereinstimmend bestimmt worden war. Da aber beide verwendeten Gläser Zink (1447/III sogar über 10 Proz.) enthalten, könnte die Glaslöslichkeit eine Vermehrung des Zinkgehaltes bewirken. Um dies festzustellen, wurde ein Vergleichskölbchen aus Glas 1447 mit der Lösung gefüllt,  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Wasserbad auf einer Temperatur von  $60-70^\circ$  gehalten und der Inhalt analysiert. Da der gefundene Wert (vgl. Tab. 19, Versuch 125) mit dem Titer innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt, sogar eine geringfügige Abweichung nach unten zeigt, so ist eine Zunahme des Zinkgehaltes durch Glaslöslichkeit nicht zu befürchten.

Zinkeinwanderung aus  $1,55 \cdot 10^{-2}$ -normaler  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   
ohne Überführung

Füllung in allen Fällen  $16 \text{ cm}^3$  der Lösung, entsprechend  $0,0104_5 \text{ g ZnO}$  oder  $0,00839_5 \text{ Zn}$ .

Tabelle 19

Ver- such	Glas	Auswa- ge $\text{ZnO}$	Zink- äqui- valent	Verlust (Einwan- derung)	Strom- äqui- valent in g Zn	Einwan- derung in %
116	Titerstellung	0,0105	0,00843 <sub>5</sub>	0	—	—
125 <sup>1)</sup>	{ Titer in } { Glas 1447 }	0,0104	0,00835 <sub>5</sub>	0	—	—
116	16/III	0,0105	0,00843 <sub>5</sub>	0	0,00084 <sub>8</sub>	0
117	16/III	0,0106	0,00851 <sub>5</sub>	0	0,00085 <sub>8</sub>	0
124	1447/III	0,0104	0,00835 <sub>5</sub>	0,00008	0,00088 <sub>1</sub>	9

1) Kontrollversuch mit Vergleichskölbchen (vgl. oben).

Die drei Versuche lassen es als sicher erscheinen, daß eine Zinkeinwanderung, die über die Fehlergrenze von 15 Proz. hinausgeht, bei beiden Gläsern nicht eintritt.

### 3. Kupfereinwanderung aus $1,02 \cdot 10^{-2}$ -normaler $\text{CuSO}_4$ -Lösung in Glas 59/III

Der Kupfergehalt wurde hier durch die Benzoinoxymethode von Dr. F. Feigl (vgl. „Berichte d. Dtsch. Chem. Ges.“ Nr. 9, 10. Oktober 1923) bestimmt. Ein Titerwert, der durch diese Methode festgestellt wurde, stimmte mit einem nach der  $\text{CuS}$ -Methode gefundenen Wert sehr gut überein.

Tabelle 20

Ver- such	Auswage	Kupfer- äqui- valent v. d. Vers.	Titerwert n. d. Vers.	Verlust (Einwande- rung)	Strom- äqui- valent	Einwande- rung in %
140	0,0294	0,006474	0,006472	0	0,000958	0
141	0,0485	0,01067	0,01067	0	0,000847	0

Wie man sieht, ist auch nicht die Spur einer Kupfereinwanderung in dieses Glas festzustellen: die in Kolonne III nach dem Versuche gefundenen Werte sind dem Titerwert mit jeder erreichbaren Genauigkeit vollständig gleich. — Dies zeigt aber nur, daß die zweiwertigen *Cuprionen* nicht einwandern können; dagegen sprechen die bisherigen Versuche an *Cuproionen* aus der Schmelze für die Möglichkeit der Einwanderung von einwertigen Kupferionen. (Vgl. Heydweiller und Kopfermann, a. a. O.)

### C. Wasserstoffioneneinwanderung in Thüringer Glas

Es ist leicht einzusehen, daß bei der Untersuchung der H-Ioneneinwanderung ins Glas die vorerwähnten Methoden nicht zum Ziel führen würden. Denn würden wir analog wie bisher die H-Ionenkonzentration der Kölbchenfüllung vor und nach dem Versuche vergleichen, so würde eine etwaige Abnahme derselben noch keineswegs eine H-Ioneneinwanderung beweisen; wenn nämlich die H-Ionen, die an die Glaswand getrieben werden, daselbst metallisch entladen und in feinen Gasbläschen aufsteigen würden, so wäre die Abnahme der H-Ionenkonzentration genau die gleiche wie bei einer Einwanderung ins Glas. Aus dieser Überlegung ergibt sich aber

eine Methode, zwischen metallischer Gasabscheidung und Einwanderung zu unterscheiden: im ersten Falle müßte das sich entwickelnde Gas aufgefangen werden können, im anderen Falle ist keine Gasentwicklung zu erwarten. Dasselbe gilt aber auch bei Verwendung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , wenn man sich vorher überzeugt hat, daß Ba nicht einwandern kann. Auch hier müßte, falls die Ba-Ionen metallisch entladen werden, unter Reaktion mit Wasser H-Entwicklung eintreten; wenn dies aber nicht der Fall ist, so müssen, da Ba nicht einwandert, nur die in der Lösung in äußerst geringer Konzentration vorhandenen H-Ionen in das Glas eingewandert sein.

Neben dieser Methode zum Nachweis der H-Ionen-einwanderung gibt es noch eine andere, die zuerst von Rebbeck und Ferguson (a. a. O.) angewendet wurde: sie ließen die H-Ionen zuerst einwandern, kehrten dann die Stromrichtung um und konnten jetzt das Entstehen von mikroskopisch kleinen Wasserstoffbläschen nachweisen. Die zweite der angeführten Methoden bedient sich ebenfalls der aus dem Glase wieder herausgewanderten H-Ionen.

#### 1. Untersuchung der Gasentwicklung

Wenn auch bei den bisherigen Versuchen niemals Anzeichen einer Gasentwicklung während der Elektrolyse beobachtet werden konnten, so ist dies noch kein Beweis für eine H-Ioneneinwanderung; denn während das Wasserstoffäquivalent z. B. der oft gebrauchten Menge von  $5 \cdot 10^{-6}$  Gramm-äquivalenten nur etwa  $50 \text{ mm}^3$  H-Gas ist, können die  $30 \text{ cm}^3$  der im Kölbchen vorhandenen wäßrigen Lösung etwa  $300 \text{ mm}^3$  absorbieren. Der im folgenden verwendete Apparat hatte nur ein Gesamtfassungsvermögen von  $10 \text{ cm}^3$  und es wurde getrachtet, so lange zu elektrolysieren, daß die entsprechenden Gasmengen das Absorptionsvermögen des Kölbcheninhalts um ein Mehrfaches übertreffen. Damit schließlich nicht die in der Lösung absorbierten Luftmengen eine Gasentwicklung vortäuschen können, wurde folgender Vorgang beobachtet: vor jedem Versuch wurde der gefüllte Apparat etwa 2 bis 3 Stunden auf einer konstanten Temperatur von  $85^\circ$  gehalten und hierauf die abgeschiedene Luftmenge von etwa 200 bis  $300 \text{ mm}^3$  abgelassen. Erst dann begann die Elektrolyse. Trotzdem schieden sich gewöhnlich während des Versuches

Gasbläschen ab, die anscheinend aus Luft bestanden; denn die Gasentwicklung hörte mit der Elektrolyse nicht auf. Die entwickelte Luftmenge fiel aber gegenüber den großen verwendeten Stromäquivalenten nicht ins Gewicht. Der verwendete, in Fig. 3 abgebildete Apparat bestand:

1. aus dem kleinen Kölbchen *K* aus Thüringer Glas (Inhalt 7 bis 8 cm<sup>3</sup>),

2. der Kautschukschlauchverbindung *S*,

3. der Gas auffangvorrichtung *G* aus Glas,

4. der Stromzuführung durch die Platinspitze *P*.

Das Kölbchen *K* war wie üblich mit Schutzring versehen und stand wie bisher im geheizten Becherglas *B*. (Übrige Anordnung vgl. Fig. 1.) Da das Gesamtfassungsvermögen des Apparates etwa 10 cm<sup>3</sup> betrug, könnte also durch die Flüssigkeit, falls an der Glaskathode *K* überhaupt Wasserstoffgas entsteht, auch im allerungünstigsten Falle nur eine Menge von etwa 100 mm<sup>3</sup> absorbiert werden. Verwendet man aber, wie die untenstehende Tabelle zeigt, Stromäquivalente, die einem Mehrfachen dieser Gasmenge entsprechen, so müßte eine gasförmige Abscheidung des Wasserstoffs an der Glaskathode *K* die Ansammlung beträchtlicher Gas Mengen in *G* zur Folge haben. Die Ergebnisse der Versuche zeigt die untenstehende Tabelle.

Tabelle 21

Versuch	Fällung	Stromäquivalent in mm <sup>3</sup> Wasserstoffgas	Im Gas auffangraum <i>G</i> entwickelte Gasmenge in mm <sup>3</sup>
170	HCl, 1-normal	570	5
176	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 <sup>-1</sup> -n.	570	30
177	Ba(OH) <sub>2</sub> , 10 <sup>-1</sup> -n.	280	40
190	Ba(OH) <sub>2</sub> , 1-n.	850	40
{ 193	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 <sup>-1</sup> -n.	850	60
{ 193		400	10
{ 198	Ba(OH) <sub>2</sub> , 1-n.	400	40
{ 198		400	20

Bei den Versuchen 193 und 198 wurde die Elektrolyse nach einiger Zeit unterbrochen, die entstandene Gasmenge abgelassen und sofort die Elektrolyse fortgesetzt. In beiden Fällen war das hierauf entwickelte Gasvolumen kleiner als im ersten Teil des Versuches, was darauf hinweist, daß Absorption durch die Flüssigkeit nicht die Ursache des Fehlens einer beträchtlichen Gasentwicklung sein kann.

Es wurden auch Kontrollversuche über die Gasentwicklung unter den geschilderten Bedingungen angestellt. In Fig. 3 wurde nämlich das Kölbchen *K* durch folgenden Apparat ersetzt: er besteht aus einem Glasgefäß, das ungefähr den gleichen Inhalt wie Kölbchen *K* in Fig. 3 hat, in dem aber ein zylinderförmig gebogenes Platinblech von gleicher Oberfläche wie *K* an einem Platindraht aufgehängt ist. Dieser Platindraht ist ins Glas eingeschmolzen und dient als Stromzuführung. Die Verhältnisse in Fig. 3 sind also möglichst getreu nachgeahmt, nur daß die Glaskathode *K* durch eine solche aus Pt ersetzt ist. Behandelt man nun diesen Apparat genau so wie in den obigen Versuchen beschrieben und elektrolysiert man mit derselben Stromstärke, so zeigt sich sofort der qualitative Unterschied: nach kurzer Zeit, in der das Platinblech den entstehenden Wasserstoff absorbiert, steigt ein ununterbrochener Strom von Gasblasen auf, der den Raum *G* in kurzer Zeit vollständig erfüllt.

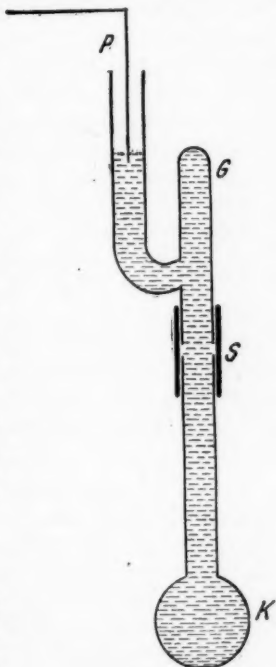


Fig. 3

## 2. Wiederauswanderung von H-Ionen

Nun möge noch ein qualitativer Versuch angeführt werden, der leicht zu reproduzieren ist. Man füllt den zuletzt verwendeten Apparat (mit Platinblech wie oben beschrieben, sonst wie in Fig. 3) mit neutraler NaCl-Lösung, die durch Lackmustinktur gefärbt ist. Elektrolysiert man in umgekehrter Richtung, so daß die Platinspitze *P* Kathode ist, so entfärbt sich die Lösung ziemlich rasch; das am Platinblech entladene Chlor bildet bleichendes Chlorwasser.

Wir ersetzen nun das Gefäß mit dem Platinblech durch ein frischgeblasenes Glaskölbchen und elektrolysieren; es zeigt sich um die Platinzuführung *Pt*, die also Kathode ist, eine Blaufärbung, während die Färbung im Kölbchen unverändert

bleibt. Denn die aus dem Glas auswandernden Na-Ionen bilden mit den an die Glaswand getriebenen Cl-Ionen nun wieder neutrales NaCl.

Der eigentliche Versuch besteht nun darin, daß wir das frische Glaskölbchen ersetzten durch ein in den Versuchen Tab. 21 verwendetes Kölbchen. Wenn jetzt wieder Stromdurchgang eintritt, so daß das Glas Anode ist, so sehen wir eine schöne und mit der Dauer der Elektrolyse ständig deutlicher werdende Rotfärbung des Kölbcheninhaltes: die in den Versuchen Tab. 21 in das Glas eingewanderten H-Ionen wandern wieder aus und bilden HCl, wodurch die Rotfärbung bewirkt wird. Die zwei vorher angeführten Kontrollversuche zeigen, daß sich also die Fälle: metallische Leitung, Natrionauswanderung und H-Ionenauswanderung auf diesem Wege qualitativ unterscheiden lassen und die in den Versuchen der Tab. 21 in das Glas eingewanderten H-Ionen sich tatsächlich aus dem Glas wieder herauselektrolysieren lassen. Daß der vorerwähnte Effekt in gleicher Weise auch bei denjenigen Kölbchen eintrat, die vorher mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  als Fällung elektrolysiert worden waren, zeigt, daß also auch hier H-Ioneneinwanderung eingetreten ist.

#### Diskussion

Die vorstehend angegebenen Resultate über den Prozentsatz der Einwanderung von *Alkali*ionen in die untersuchten Gläser können innerhalb der Versuchsfehlergrenze von  $\pm 5$  Proz. und unter den verwendeten Versuchsbedingungen (Feldstärke 200 bis 600000 V/cm,  $52^\circ$  usw.) als sichergestellt gelten. Bei den Erdalkaliionen Ca und Ba muß infolge der angeführten vergrößerten Fehlermöglichkeiten die Genauigkeit etwas geringer eingeschätzt werden, jedenfalls ist die Einwanderung, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering und knapp an der Fehlergrenze. Diese ist bei den Versuchen über Silber, Zink und Kupfer etwa  $\pm 15$  Proz., innerhalb welcher die Abweichungen liegen. Innerhalb dieser Genauigkeitsgrenzen zeigt sich, daß die *einwertigen* Metalle (Na, K, Li, Ag und H) *einwandern* können, daß dies aber bei den untersuchten *zweiwertigen* Ionen (Ca, Ba, Zn, Cu) gar *nicht* oder nur in sehr *geringem* Ausmaß der Fall ist.

Als ganz allgemeine Gesetzmäßigkeit kann festgestellt werden, daß der Prozentsatz der Einwanderung mit wach-



sender Konzentration der Lösung an Alkaliionen wächst und in schwach sauren Lösungen kleiner ist als in schwach alkalischen (dies ergab sich ganz allgemein auch bei einzelnen, in den Tabellen nicht angeführten Versuchen mit Li und K bei allen Gläsern).

Die Resultate, insbesondere das Verhalten der verschiedenen Glassorten gegenüber der Alkalieinwanderung, geben eine Möglichkeit der *Charakterisierung* der Gläser in dieser Hinsicht. Die Gläser 59/III und 16/III zeigen ein in bezug auf die Einwanderung von Na und Li am extremsten voneinander abweichendes Verhalten: 59/III zeigt bei denselben Konzentrationsstufen oft doppelt so starke Einwanderung wie 16/III, aber auch gegenüber den anderen einwandernden Ionen (K, Ag) ist seine Aufnahmefähigkeit überall bedeutend größer. Ebenso ist der Unterschied zwischen der Na-Einwanderung aus schwach alkalischer und schwach saurer Lösung sonst gleicher Art bei 59/III merklich kleiner als bei 16/III, welches letztere auch bei hoher Na-Ionenkonzentration diesen Unterschied sehr ausgeprägt hat. — Zwischen diesen beiden Extremen liegen die Eigenschaften von 1447/III, während das kaliumhaltige Glas 397/III gekennzeichnet ist durch die hohe Kaliumeinwanderung, die größer ist als diejenige von Natrium, sowie auch durch die verhältnismäßig kleine Abnahme der Na-Einwanderung bei tieferen Konzentrationen.

Vergleicht man das nun aber mit den elektromotorischen Eigenschaften dieser Gläser, so springt die Analogie sofort ins Auge. So können bei 59/III noch in relativ hoher H-Ionen- und kleiner Na-Ionenkonzentration noch deutlich Na-Ketten gemessen werden, während bei 16/III schon bei neutraler Lösung Abweichungen von der Na-Elektrode auftreten (vgl. Horowitz und Zimmermann, a. a. O. S. 370); dies entspricht der von uns gefundenen Tatsache, daß in Glas 59/III selbst aus saurer Lösung noch starke Na-Einwanderung eintritt, während in 16/III auch aus alkalischer Lösung und hoher Na-Konzentration keine quantitative Einwanderung möglich ist. Aber auch sonst findet man überall Analoga; so ist das Glas 397/III in seinen Elektrodenfunktionen dadurch ausgezeichnet, daß es eine ausgeprägtere K-Elektrode gibt als die übrigen (vgl. Schiller<sup>1)</sup>). So ist auch die Silbereinwande-

1) H. Schiller, Ann. d. Phys. 74. S. 126. 1924.

nung, die bei 59/III stärker ist als bei 16/III, in beiden Fällen aber *größer als die entsprechenden Na-Einwanderungen*, in vollständiger Parallele zu den über die Silberelektrode an diesen Gläsern gemachten Messungen.

So kann als ein Resultat der vorliegenden Arbeit festgestellt werden: *Ioneneinwanderung und elektromotorisches Verhalten der Gläser gehen parallel, so daß einer ausgeprägten Elektrodenfunktion auch ein starker Prozentsatz der Einwanderung der betreffenden Metallionen aus der wäßrigen Lösung entspricht.* Dies kann dazu dienen, aus der Einwanderung Rückschlüsse zu ziehen auf die Elektrodenfunktion; die Tatsache, daß eine Zink- und Kupfereinwanderung nicht vorhanden ist, gestattet es, die Frage nach dem Bestehen von Zink- und Kupferelektroden, die von den erwähnten Autoren offengelassen wurde, im negativen Sinne zu beantworten. Ebenso kann man mit einiger Sicherheit voraussagen, daß die Gläser 59/III und 1447/III eine Lithiumelektrode zeigen werden, obwohl Untersuchungen über Lithiumelektroden an Gläsern bisher noch nicht vorliegen.

Die vorerwähnte Analogie hat auch, wie in der Einleitung bemerkt, zu der Vermutung Anlaß gegeben, daß unter den geschilderten Versuchsbedingungen die Stromleitung an der Anodenseite des Glases durch einwandernde H- und Metallionen vor sich geht. Ein quantitativer Beweis, daß auch an der Anode unter keinen Umständen Elektronenleitung eintreten kann, wurde in der vorliegenden Arbeit nicht erbracht. Bei den Gläsern 59/III, 1447/III und 397/III läßt sich jedenfalls durch geeignete Wahl der Anode auch bei der wäßrigen Lösung quantitative Metallioneneinwanderung erreichen. Es konnte aber auch gezeigt werden, daß, wenn die Anode aus einer Säure oder (was besonders bemerkenswert ist) aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  besteht, ein jedenfalls beträchtlicher Teil der Stromleitung durch einwandernde H-Ionen besorgt wird. Denn alle Versuche über Gasentwicklung (Tab. 21) zeigen, daß die Elektronenleitung, falls eine solche überhaupt vorhanden war, nicht mehr als 10 oder in einem Fall höchstens 20 Proz. der Stromleitung hätte ausmachen können. Und da die H-Ioneneinwanderung sowohl bei einer Anode aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in der nur H-Kationen vorhanden sind, als auch bei  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Anoden, in denen also zweierlei Kationenarten an das Glas getrieben werden, beobachtet wurde, so kann geschlossen werden, daß

*in den wäßrigen Lösungen von Alkalisalzen der Strom, soweit er nicht durch einwandernde Alkaliionen fortgeleitet wird, mindestens zum größten Teil, wahrscheinlich aber vollständig durch einwandernde H-Ionen transportiert wird.*

Dafür sprechen auch neben der Analogie zur H- und Na-Mischelektrode die geschilderten Beobachtungen bei Lösungen wechselnder Azidität. Die Na-Ioneneinwanderung nimmt bei gleichbleibender Na- und steigender H-Ionenkonzentration mit zunehmender Azidität linear ab und wird offenbar immer mehr durch H-Ioneneinwanderung ersetzt. Aus einer  $10^{-2}$ -normalen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die  $5 \cdot 10^{-4}$ -normal sauer ist, findet praktisch keine Na-Ioneneinwanderung in Glas 16/III statt; dies steht wieder in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen über die H-Na-Mischelektrode. Denn säuert man eine  $10^{-2}$ -normale  $\text{NaNO}_3$ -Lösung an, so findet tatsächlich im Intervall  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$ -normal sauer zuerst die Verdrängung der Na-Elektrode durch die H-Elektrode statt. (Vgl. Horowitz und Zimmermann, a. a. O. S. 369.)

Von einer Proportionalität zwischen der Anzahl der dissoziierten Ionen und dem Anteil der betreffenden Ionenart an der Einwanderung kann in den untersuchten Fällen offenbar nur im sauren Gebiet die Rede sein. Denn geht man über den Neutralpunkt ins alkalische Gebiet, so findet bei Glas 16/III nur eine Steigerung der Einwanderung von 40 auf 60 Proz. statt, während die H-Ionenkonzentration um etwa 6 Zehnerpotenzen abnimmt. Während also im sauren Gebiet einer Zunahme der H-Ionenkonzentration um eine halbe Zehnerpotenz schon eine Abnahme der Na-Einwanderung um etwa 40 Proz. entspricht, verlangsamt sich diese Abnahme in der Nähe des Neutralpunktes ganz enorm. Die Zahl der vorhandenen Ionen kann also nicht allein maßgebend dafür sein, wieviel von den vorhandenen Ionenarten ins Glas einwandern.

Es sei noch erwähnt, daß bei gewöhnlicher Versuchsdauer keine wesentliche, durch die Einwanderung von Alkaliionen bewirkte Veränderung des Widerstandes konstatiert wurde. Doch schien, was bei der durch die Anordnung bedingten Ungenauigkeit der Messungen nur mit Vorbehalt ausgesprochen sei, sich der Widerstand des Glases bei langdauernder H-Ioneneinwanderung zu vermehren, bei Ag-Einwanderung nach anfänglicher Vermehrung wieder zu vermindern. Da auch reine

Na-Einwanderung eine Vermehrung des Widerstandes bewirkt, so kann man vielleicht annehmen, daß durch Einwanderung fremder Ionen das Glas *entspannt* werden kann, was eine Widerstandsvermehrung zur Folge hätte.<sup>1)</sup>

Über die *Temperaturabhängigkeit der Einwanderung*, aus der sich, wie mich Hr. Prof. A. Smekal freundlich aufmerksam macht, Rückschlüsse auf die Beweglichkeit der Ionen im Glas ergeben könnten, sind bisher nur orientierende Versuche gemacht worden. Bei Na-Einwanderung „mit Überführung“ aus  $10^{-2}$ -normaler  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung in das Glas 16/III (vgl. die Versuche 53 und 55 der Tab. 7) zeigte sich im Temperaturintervall 30 bis  $70^\circ\text{C}$  *keine merkliche Veränderung* der Na-Einwanderung.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die Versuche auf einen bemerkenswerten Zusammenhang der Ioneneinwanderung mit der chemischen Zusammensetzung und der Leitfähigkeit der Gläser hindeuten scheinen; dieser Zusammenhang wäre an Gläsern von systematisch wechselnder Zusammensetzung näher zu untersuchen.

#### Zusammenfassung

1. Die elektrolytische Einwanderung von Kationen aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen, sowie von H-Ionen aus Säurelösungen in die Schottischen Gläser 1447/III, 58/III 16/III und 397/III wird bei einer Temperatur von  $52^\circ\text{C}$  und von Feldstärken von etwa 200000 bis 600000 V/cm untersucht.

2. Der Prozentanteil der durch in das Glas einwandernde Alkaliionen bewirkten Leitung an der Gesamtstromleitung ist charakteristisch für die verschiedenen Glassorten und wächst mit steigender Konzentration der als Anode verwendeten Lösungen; in vielen Fällen kann er 100 Proz. erreichen.

3. Silber wandert in die Gläser 59/III und 16/III stärker ein als alle übrigen untersuchten Ionenarten.

4. Die zweiwertigen Ionen Ca, Ba, Zn, Cu wandern, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Ausmaße ein.

5. Die Na-Einwanderung aus einer  $10^{-2}$ -normalen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung nimmt, wenn die Lösung angesäuert wird, linear mit der wachsenden H-Ionenkonzentration ab.

1) Vgl. dazu M. Fulda, Diss. Greifswald 1927, sowie Güntherschulze, Ann. d. Phys. 40. S. 335. 1913, der bei Ag-Einwanderung aus geschmolzenem Silbernitrat nach anfänglicher Vermehrung eine beträchtliche Widerstandsverminderung fand.

6. Qualitative Versuche zeigen, daß bei Verwendung einer Säure oder auch einer  $\text{Ba(OH)}_2$ -Lösung als Anode die Leitung mindestens zum größten Teil durch einwandernde H-Ionen vor sich geht, auch wenn diese in alkalischer Lösung nur in äußerst geringen Mengen dissoziiert sind.

7. Elektromotorisches Verhalten und Ioneneinwanderung gehen parallel, so daß einer ausgeprägten Elektrodenfunktion auch ein starker Prozentsatz der Einwanderung der betreffenden Ionenart entspricht.

8. Die Versuche weisen darauf hin, daß bei der Elektrolyse der Gläser unter Verwendung einer wäßrigen Metallsalzlösung als Anode die Stromleitung ganz oder wenigstens zum größten Teil durch Einwanderung von H- und Metallionen bewirkt wird; das Verhältnis der beiden Ionenarten an der Stromleitung hängt von der Konzentration der Lösung und von der Glassorte ab.

Zum Schlusse danke ich noch aufs herzlichste Hrn. Prof. E. Schweidler, der als Vorstand des I. Physikalischen Institutes mir durch sein Entgegenkommen die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, dann Hrn. Dr. H. Schiller, Mannheim, für mannigfache Förderung und Anregung auch nach seinem Abgang vom hiesigen Institut und schließlich Hrn. Doz. Dr. F. Feigl und seinen Mitarbeitern A. Deutsch und H. Gleich für die Ausführung der Analysen.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. März 1928)

## **6. Mechanische Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen;**

**von A. Michels**

Der Einfluß mechanischer Bearbeitung auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen hat in den letzten Jahren ziemlich viel Interesse gefunden.

Die Deutung der verschiedenen Erscheinungen gab neuerdings Anlaß zu einer lebhaften Kontroverse, ohne daß aber ein ausschlaggebendes Resultat errungen wäre. Einige Untersuchungen, die wir über den Einfluß hydrostatischer Drucke auf den elektrischen Widerstand vorgenommen haben, sind mit keiner der bisher erörterten Theorien in Einklang zu bringen.

Wir versuchen hier einen Beitrag zu liefern zur Theorie dieser Vorgänge und es dürfte zweckmäßig sein, kurz die verschiedenen experimentellen Resultate zusammenzufassen und anzugeben, woran die bisherigen Theorien scheitern.

Wir verteilen die Einflüsse in zwei Kategorien:

### **A. Mechanische Beanspruchung unterhalb der Elastizitätsgrenze**

1. Wird ein Metalldraht (vorläufig beschränken wir uns auf Drähte kristallinischer Struktur) einem einseitigen Zug unterworfen, so sinkt die Leitfähigkeit<sup>1)</sup> annähernd proportional der Belastung. Über den transversalen Effekt differieren die Meinungen. So findet u. a. P. W. Bridgman bei Eisen auch in transversaler Richtung eine Zunahme, während Tomlinson eine Abnahme findet.<sup>2)</sup> Im großen und ganzen weisen die Daten von Bridgman auf einen positiven Effekt hin.

2. Hydrostatischer Druck gibt im allgemeinen eine Leitfähigkeitsvergrößerung (Untersuchungen von Bridgman, Lu-

1) Vgl. u. a. W. Geiss u. J. A. M. von Liempt, Ztschr. f. Metallk. 18. S. 216. 1926.

2) Vgl. Zusammenstellung Handb. d. Phys. 13. S. 35.

sanna, Lafay, Lisell u. a.).<sup>1)</sup> Ausgenommen sind die Metalle Li, Sr, Cs.

Angegeben wird, daß auch hier die Änderung des Widerstandes annähernd proportional dem Drucke sein soll. Dies letzte stimmt aber nicht mit unseren Resultaten<sup>2)</sup> überein.

Wir finden folgende Werte für Platin.

Tabelle 1

$$\beta = \frac{d\rho}{\rho dp} 10^6$$

Druck in Kilo per cm <sup>2</sup>	0—51,5	51,5—101,5	101,5—151,5	151,5—201,5	201,5—251,5
15,57	3,68	3,11	2,50	2,05	1,86
21,95	3,705	3,20	2,67	2,25	2,03
34,75	3,805	3,37	2,92	2,37	2,20

(Wir geben die mittleren Druckkoeffizienten zwischen den oberhalb jeder Kolonne angegebenen Drucken [in Kilogrammen pro cm<sup>2</sup>].)

Aus diesen Daten folgt auch direkt, daß unsere Resultate nicht die allgemeine Meinung bestätigen, daß der Druckkoeffizient unabhängig ist von der Temperatur.

#### B. Belastung oberhalb der Elastizitätsgrenze

Bei Kaltbearbeitung von Metallen oberhalb der elastischen Grenze steigt der Widerstand, und zwar unabhängig von der Art der Bearbeitung, z. B. beim Ziehen und Hämmern.<sup>3)</sup>

Bei gewalzten Wolframstreifen erhielten Geiss und von Liempt die gleiche Widerstandssteigerung parallel wie senkrecht der Walzrichtung.<sup>4)</sup> Gleichzeitig sinkt der Temperaturkoeffizient:

$$\alpha = \frac{d\rho}{\rho dt} \quad (\rho = \text{Widerstand}).$$

Geiss und von Liempt bewiesen, daß hier das Gesetz von Mathiesen gilt, daß also  $\alpha \times \text{spez. Widerstand}$  konstant bleibt.<sup>5)</sup>

1) Vgl. Zusammenstellung Handb. d. Phys. 13. S. 29.

2) Proc. Roy. Acad. A'dam, The influence of pressure on the electrical conductivity of platina. May 1927.

3) W. Geiss u. J. A. M. von Liempt, Ztschr. f. Phys. 41. S. 870. 1927; E. Grüneisen und E. Goens, Ztschr. f. Phys. 44. S. 638. 1927; K. Becker, Ztschr. f. Phys. 42. S. 226. 1927.

4) W. Geiss u. J. A. M. von Liempt, Ztschr. f. Metallk. a. a. O.

5) W. Geiss u. J. A. M. von Liempt, Ztschr. f. Metallk. a. a. O.

Die allgemein herrschende Meinung, daß hydrostatische Drucke keine bleibende Widerstandsänderung zur Folge haben, müssen wir wieder bestreiten. Wir fanden bei allen von uns untersuchten Metallen eine Hysteresiserscheinung und zwar, eigentümlicherweise, wo Druckerhöhung eine Widerstands-erniedrigung gab, wies die Hysteresis eine bleibende Widerstandserhöhung auf.

Wie bekannt, wird diese Widerstandsänderung oberhalb der Elastizitätsgrenze von einem mechanischen Effekt begleitet, allgemein bekannt unter dem Namen „Verfestigung“.

Nicht ohne Grund hat man versucht, die zwei Erscheinungen miteinander in Zusammenhang zu bringen. Die Verfestigungserscheinungen sind die folgenden:

1. Bei mechanischer Überbeanspruchung steigt die Fließgrenze.

2. Es entstehen Gitterdeformationen, begleitet von inneren Spannungen. Die Gitterdeformationen können nach der Methode von van Arkel röntgenographisch nachgewiesen werden, sie liegen bis oberhalb 0,2 Proz.<sup>1)</sup>

3. Beim Ziehen von Metalldrähten richten sich die Kristalliten.<sup>2)</sup>

Wenn man nun aber nach der Beanspruchung die Drähte glüht, bekommen sie wieder allmählich ihre normalen Eigenschaften zurück, die Gitterdeformationen verschwinden und  $\rho$  und  $\alpha$  bekommen ihren normalen Wert.<sup>3)</sup>

Es war hauptsächlich Becker, der versucht hat die Widerstandsänderung auf den Einfluß dieser Gitterdeformationen zurückzuführen. Es scheint uns aber, daß es Geiss und von Liempt gelungen ist, zu beweisen, daß die Erklärung von Becker jedenfalls nicht alle Schwierigkeiten lösen kann. Unter anderem ist doch bei Wolfram nach Anlassen auf 900° die röntgenographisch nachweisbare Deformation gänzlich verschwunden, also mindestens unterhalb  $\frac{1}{4}$  des anfänglichen Betrages heruntergedrückt (0,05 Proz. Deformation ist nach von Arkel noch nachweisbar), während die Änderung in der

1) A. E. von Arkel, *Physica* 1925; K. Becker, a. a. O.

2) E. Schmid u. G. Wassermann, *Ztschr. f. Phys.* 42. S. 779. 1927.

3) K. Becker, a. a. O.; W. Geiss und J. A. M. von Liempt, *Ztschr. f. Metallk.*



Leitfähigkeit nur erst um einen Bruchteil zurückgegangen ist. Becker gibt sogar an, daß man weit über die Rekristallisationsgrenze erhitzen muß, wo doch sicher keine Spannungen in den Kristallen mehr da sind, bevor der elektrische Widerstand wieder ganz normal geworden ist. Zweitens: wenn man einen gezogenen Draht abbeißt, weist der Drahtkern keine Gitterdeformation auf, während der elektrische Widerstand von Kern und Mantel ungefähr der gleiche ist.<sup>1)</sup> Mit der Verfestigung ist es ähnlich. Schmidt und Wassermann (a a. O.) fanden sogar für einen Kern, der also keine röntgenographisch nachweisbare Gitterdeformation besitzt, eine größere Verfestigung wie für die Randzone.

Andererseits scheint uns aber auch die Erklärung von Geiss und von Liempt nicht ausschlaggebend. Führen sie doch den Einfluß auf eine „Elektronenbahn deformation“ zurück, es ist aber nicht klar, wie man sich diese Elektronenbahn deformation denken soll. Selbstverständlich kann man nicht im voraus behaupten, daß, wenn deformierende Kräfte im Gitter wirken, die Elektronenbahnen nicht geändert werden können, aber dann kann doch nicht diese Deformation der primäre Effekt sein, sondern nur ein erzwungener, und wenn dann auch, wie Geiss und von Liempt behaupten, diese Kräfte bereits lange verschwunden sind, müssen entweder die Elektronen wieder ihre gewöhnliche Bahn beschreiben oder sich in einem metastabilen Zustand befinden, wobei es recht unwahrscheinlich ist, daß sie darin unbestimmt lange beharren können, noch dazu bei Temperaturen bis oberhalb 2500°. Auch ist es nicht klar, wie dann der negative Druckeffekt zu kombinieren ist mit der positiven Hysteresis.

Einen dritten Erklärungsversuch gab Tammann.<sup>2)</sup> Er glaubt die Ursache der Kaltbearbeitung nur in dem Richtungseffekt der Kristalliten suchen zu müssen. Auch dieser Versuch scheitert für die Erklärung des Einflusses der allseitig angreifenden Kräfte, wie der hydrostatischen Drücke.

Genau die gleichen Einwände müssen wir gegen die Meinung von Borelius erheben.<sup>3)</sup>

1) W. Geiss u. J. A. M. von Liempt, *Ztschr. f. Phys.* **45**. S. 631. 1927.

2) G. Tammann, *Metallographie*.

3) G. Borelius, *Ann. d. Phys.* **84**. S. 909. 1927.

Borelius meint, daß Kaltbearbeitung die freie Weglänge für ein Elektronengas herunterdrückt, wodurch eine Widerstandssteigerung erklärbar wäre. Er schließt sich dabei den älteren Theorien der Elektronengasauffassung an, wo immer der positive Druckeffekt bei der Leitfähigkeit die Schwierigkeit bildet. Auch er löst die Frage nicht. Nur Wien und Grüneisen machen dazu einen Versuch. Für eine Kritik dieser und älterer Theorien verweise ich auf W. Hume Rothery.<sup>1)</sup>

Unserer Meinung nach muß man die Ursache nicht in einem einzigen Effekt suchen wollen, vielmehr gibt es hier wenigstens zwei übereinander greifende Einflüsse, sowohl zur Erklärung der mechanischen Verfestigung, wie der Widerstandsänderung.

Bereits ziemlich lange kennt man eine rein mechanische Erscheinung, die auch darauf hinweist, daß bei der Verfestigung zwei verschiedene Ursachen eine Rolle spielen, namentlich der sogenannte „Bauschinger“-Effekt.

Noch vor kurzem ist hierüber eine Mitteilung erschienen von Sachs und Shoji.<sup>2)</sup>

Kurz zusammengefaßt, besteht dieser Effekt in folgendem: wenn man ein Material oberhalb der Elastizitätsgrenze (Sachs und Soji nahmen hierfür Messing) auf Druck belastet, so tritt eine Verfestigung ein. Nach dieser Beanspruchung gibt das Material für Druck- und Zugbelastung keine symmetrischen Erscheinungen mehr, doch scheint es für Zug weniger verfestigt zu sein wie für Druck. Umgekehrt wird eine Zugüberbeanspruchung eine größere Zugverfestigung geben. Wenn man das Material aber bei ziemlich niedriger Temperatur anläßt, verschwindet die Unsymmetrie und stellt sich die Festigkeit für beide gleich, und zwar auf einen Zwischenwert. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß nach der Verfestigung anfänglich Spannungen vorliegen, die beim Anlassen verschwinden. Andererseits bleibt nach Beseitigung der Spannungen eine Verfestigung bestehen. Die Verfestigung kann also nur teilweise zurückgeführt werden auf innere Spannungen, zum größten Teil aber auf eine skalare Deformation, die wir hier der Kürze halber „Verdichtung“ nennen wollen.

1) W. Hume Rothery, „The Metallic State“, Phil. Mag. (7) 4. S. 1017. 1927.

2) G. Sachs u. H. Shoji, Ztschr. f. Phys. 45. S. 767. 1927.

Die gleichen Ursachen scheinen auch bei den elektrischen Erscheinungen eine Rolle zu spielen. Einen Beweis hierfür geben von uns durchgeführte Untersuchungen über den Einfluß von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit von Gold.<sup>1)</sup> Der Golddraht jedoch, der von uns untersucht worden ist, war ein hartgezogener Draht. Beim Ziehen nun kann man verschiedene Spannungen erwarten, sowohl Zugspannungen wie Druckspannungen. Wie wir uns die Spannungen vorzustellen haben lassen wir vorläufig unbesprochen. Dies leuchtet aber ein: beim hydrostatischen Druck werden die Zugspannungen verkleinert, die Druckspannungen vergrößert.

Dieser Einfluß überlagert sich dem gewöhnlichen Druckeinfluß. Nehmen wir als festgestellt an, daß Spannungen die Temperaturkoeffizienten erniedrigen, dann wird, wo Zugspannungen überwiegen, ein hydrostatischer Druck die Spannung herunterdrücken, also den Temperaturkoeffizienten vergrößern, wenn aber die Druckspannungen überwiegen, sinkt der Temperaturkoeffizient. Welcher Fall vorliegt, ist im voraus nicht zu sagen. Wohl läßt es sich leicht denken, daß bei niedrigem Anlassen, wenn also die Spannungen anfangen zu verschwinden, diese Verringerungen von Druck- und Zugspannungen nicht proportional vor sich gehen, so daß der Temperaturkoeffizient sich ändern kann. Nun wirkt Druck widerstandserniedrigend, Temperatur widerstandserhöhend, ein größerer Temperaturkoeffizient wird sich deswegen ausdrücken in einem kleineren Druckkoeffizienten.

Unsere Tab. 2 und 3 weisen darauf hin, daß wirklich diese Erscheinung bei unserem gezogenen Golddraht vorliegt.

Tabelle 2<sup>2)</sup>

$$\beta = - \frac{d\varrho}{\varrho dp} \cdot 10^6$$

Druck in Kilo per cm <sup>2</sup>	0-51,5	51,5-101,5	101,5-151,5	151,5-201,5	201,5-251,5
16,95	5,02	4,90	4,78	4,69	4,58
28,46	4,90	4,82	4,71	4,60	4,53

1) A. Michels, P. Guls and Miss C. Verand, Proc. A'dam. Oct. 1926; A. Michels and P. Guls, Proc. A'dam. Oct. 1927.

2) Maximale Abweichung der Mittelwerte  $\pm 1,4 \cdot 10^{-6}$ .

Nach Aufnahme dieser Daten haben wir den Golddraht auf eine Temperatur von  $40^{\circ}$  gebracht und wieder aufs neue den Druckkoeffizient bestimmt. Tab. 3 gibt die Resultate. Es

Tabelle 3

$$\beta = - \frac{\Delta \varrho}{\varrho \Delta p} \cdot 10^6$$

Druck in Kilo per cm <sup>2</sup>	0—51,5	51,5—101,5	101,5—151,5	151,5—201,5	201,5—251,5
18,75	4,96	4,85	4,78	4,59	4,40
28,5	4,89	4,71	4,52	4,32	4,15
40,0	4,75	4,48	4,17	4,02	3,85

ergibt sich, daß überall aber zwischen 200 und 250 Atmosphären der Druckkoeffizient sich merkbar geändert hat. Zumal die maximale Änderung korrespondiert mit einer Änderung in  $\alpha = \frac{\Delta \varrho}{\varrho \Delta t}$  unweit von  $1/800$ . Es läßt sich aber im voraus sagen, daß, sobald die von dem hydrostatischen Druck erzeugten Druckspannungen größer sind wie die anfänglich vorliegende Zugspannung, und zumal wenn wir stellenweise die Fließgrenze überschreiten, dieses Bild verschwinden muß. Dies wird sich ausdrücken in einem allmählichen Konstantwerden der Druckkoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen. Eine Serie Messungen bis 1000 Atmosphären (Tab. 4) bestätigt diese Vorhersage. Andererseits muß ein spannungs-

Tabelle 4<sup>1)</sup>

$$\beta = - \frac{\Delta \varrho}{\varrho \Delta p} \cdot 10^6$$

Druck in Kilo per cm <sup>2</sup>	0—209,4	209,4—403,3	408,3—607,1	607,1—806,0	806,0—1004,8
20,9	4,75	4,14	3,46	3,07	2,92
28,3	4,62	4,00	3,33	3,04	2,92
39,1	4,38	3,77	3,17	3,00	2,91

loses Material ein ganz anderes Bild geben. Hier muß das Material von Anfang der Druckanwendung an sofort den Charakter eines unreineren Materials aufweisen. Mit anderen Worten:

1) Maximale Abweichung  $4 \cdot 10^{-6}$ .

der Druckkoeffizient muß bei niedrigen Temperaturen kleiner sein wie bei höheren. Unsere Tab. 1 gibt dieses Bild. Der Platindraht war ein sorgfältig ausgeglühtes Material. Diese Daten beweisen also, daß wirklich die Spannungen eine Rolle spielen. Andererseits ist hiermit die Frage noch nicht ganz gelöst, denn erstens: wie muß man sich diese Spannung vorstellen und zweitens, was ist die skalare Erscheinung, die wir „Verdichtung“ genannt haben? Es scheint uns nun, daß die einzige Möglichkeit die Erscheinungen zu deuten, vorläufig in der Richtung liegt, die uns Smekal gewiesen hat.<sup>1)</sup> Ein Versuch, die skalare Verdichtung auf eine reine Kornverkleinerung zurückzuführen, scheint uns aussichtslos. Dann müßte man sich doch denken, daß auch, wenn alle Spannungen verschwunden sind, durch entsprechendes Anlassen, eine Verkleinerung der Kristalliten, also eine Lockerung des Verbandes im Metall, eine größere Festigkeit geben würde. Selbstverständlich kann aber die Kornverkleinerung und deshalb eine Vergrößerung der totalen inneren Oberfläche eine sekundäre Erscheinung sein, die wir später auch in Betracht ziehen müssen.

Wie bekannt, nimmt Smekal an, daß zwischen den Gitterbausteinen kleine Defekte sind. Ohne daß wir auf seine Theorie zu weit zurückgreifen, können wir doch behaupten, daß zumal bei kristallitischer Struktur zwischen den Kristalliten dies leicht verständlich ist.<sup>2)</sup> Das Material wird wahrscheinlich zwischen den Kristalliten nicht ganz regellos liegen, aber aus Kristalliten bestehen, welche zu klein sind, um sie röntgenographisch nachzuweisen. Ob dies nun Körper sind von der Größe der Gitterbausteine  $10^4$  bis  $10^5$  Gitterindividuen<sup>3)</sup>, ist hier für die Erklärung nicht von Bedeutung. Da diese Kristallite regellos orientiert durcheinander liegen, ist es unmöglich, daß sie schön aneinander passen und es werden selbstverständlich überall submikroskopisch kleine ungefüllte

1) Vgl. u. a. A. Smekal, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 535. 1926.

2) Der Hauptgedanke von Smekal ist aber, daß dies auch zutrifft innerhalb der Kristallite und sogar auch in Einkristalldrähten. Wiewohl wir uns ihm ganz gerne dabei anschließen, wollen wir dies hier nicht in Betracht ziehen, da uns zurzeit noch keine Daten vorliegen über Einkristalldrähte, wie sie von uns für kristallitische Drähte gefunden sind.

3) Vgl. A. Smekal, a. a. O.

Räume da sein. Sobald nun das Material belastet wird, werden überall Gitterdeformationen eintreten. Die Gitterindividuen nähern sich einander, aber nicht regelmäßig, doch z. B. mehr da, wo die Kristallite einander mit Kanten und Ecken berühren. Sobald die Deformation genügend groß und also die angehäuften Energie ausreichend wird, ist die Möglichkeit da, daß irgendein Atom in die vorhandenen Räume entweicht, und eine Stelle besetzt, wie es sich am besten dem Gefüge anpassen kann; das Fließen und die Verdichtung ist eine Tatsache geworden. Beim Abschwächen der angewendeten Kräfte bleiben die Spannungen teilweise und die Verdichtung gänzlich bestehen. Wird nun das Material angelassen, dann bekommen die Atome mehr kinetische Energie, doch in dem Punkte, wo Spannungen vorliegen, war bereits potentielle Energie angehäuften. Es versteht sich, daß die Deformation, die auf die Spannungen zurückzuführen ist, eine geringere thermische Energie zum Ausgleichen bedarf wie die Verdichtungsdeformation. Deshalb wird auch die Verdichtung erst bei viel höherer Temperatur rückgängig wie der Spannungseffekt. Im Anschluß hieran ist es wohl bemerkenswert, daß wenn z. B. ein Stab kalt gezogen und und später geglüht wird, die Rekristallisation da am stärksten eingreift, wo die plastische Deformation die größte war. Läßt man das Material längere Zeit sich rekristallisieren, dann können auch die Hohlräume so stark anwachsen, daß sie mikroskopisch beobachtbar werden.

Zur Erklärung der Erscheinungen haben wir nur also zu postulieren, daß die drei Deformationen, Spannung, Verdichtung und Kornzerkleinerung, auf das elektrische Leitvermögen einwirken. Wie wir uns das denken müssen, ist selbstverständlich nicht ohne weiteres zu sagen, so lange der Mechanismus der metallischen Elektrizitätsleitung unbekannt ist. Nur scheint es nicht leicht, die Erscheinungen in Einklang zu bringen mit der Auffassung einer Elektronenatmosphäre als Ursache der elektrischen Leitung.

Die zweite übliche Auffassung, bei der man annimmt, daß ein Elektron von einer Bahn in einem Atom auf eine solche in einem zweiten übergeht, scheint eher eine Erklärung zuzulassen. Dann wäre es möglich folgenden Mechanismus sich zu denken, den wir aber nur als eine Art Arbeitshypothese aufgefaßt sehen wollen.

Wenn die Atome ordnungsgemäß ihren Platz im Gitter einnehmen und keine Wärmebewegung besitzen, wird sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ein stationärer Übergang der äußeren Elektronen von Atom auf Atom einstellen können.<sup>1)</sup> Wie groß die Leitfähigkeit ist, hängt lediglich davon ab, ob die Distanz der Atome mehr oder weniger günstig ist.

Thermische Bewegung wird dann selbstverständlich störend wirken. Dies erklärt den positiven Temperaturkoeffizient des Widerstandes. Wenn nun das Gitter homogen zusammengepreßt wird (hydrostatischer Druck), kann dies entweder der Leitung zur Hilfe kommen oder ihr entgegenwirken. Es ist nur die Frage, inwieweit die ursprüngliche Distanz zwischen den Atomen kleiner oder größer ist als das Optimum. Ja es ist sogar möglich, daß man ein Optimum überschreitet und die Leitfähigkeit erst bis auf einen gewissen Druck steigt und danach abfällt, wie bei Cs von Bridgman gefunden ist. Es versteht sich nun aber auch, daß eine inhomogene Gitterdeformation im allgemeinen eine Widerstandsvergrößerung zur Folge hat, andererseits läßt es sich denken, daß die Temperaturerhöhung bei deformiertem Gitter weniger vergrößernd auf die Amplituden wirken wird, da die Atome sich unter dem Einfluß elastischer Kräfte befinden, und daher sinkt der Temperaturkoeffizient.

Anders liegt die Sache bei einer überelastischen Beanspruchung. Hier greifen die beiden Einflüsse, Verdichtung durch Herunterdrücken der Smekalschen Räume und Kornzerkleinerung ein. Wie bereits angegeben, muß die Verdichtung verantwortlich gemacht werden für die höhere Fließgrenze. Wenn sie auch die Ursache ist für die Widerstandsvergrößerung, dann wäre dies nur so zu deuten, daß die Hohlräume da, wo die Kristalliten einander berühren und die Gitter nicht anschließen, der größere zur Verfügung stehende Raum den Übergang der Elektronen befördert.

Uns scheint es aber eher wahrscheinlich, daß hier die Ursache in der Kornzerkleinerung zu finden ist. Wo das Gitter nicht ideal zusammenschließt, also bei der inneren Oberfläche, wird

---

1) Vgl. Kamerlingh-Onnes, Rapport sur nouvelles expériences sur les supraconducteurs. Comm. Leiden, Suppl. 50.

der ideale Übergang der Elektronen gestört. Überelastische Beanspruchung hat auch Bruch innerhalb der Kristallite zur Folge. Es vermehrt sich also die innere Oberfläche und dadurch der Widerstand.

Daß obenstehender Mechanismus wirklich der richtige ist, ist schwer zu behaupten, solange der Mechanismus der Elektrizitätsleitung an sich nicht sichergestellt ist. Wir wollen obenstehendes nur als eine Probe betrachtet sehen, die verschiedenen Ergebnisse miteinander in Einklang zu bringen.

Wohl sind aber für die Unterteilung der Einflüsse in zwei oder drei verschiedene

Deformation mit Spannungen,  
skalare Verdichtung,  
eventuell mit Kornzerkleinerung

starke Gründe anzuführen.

Leider sind die Daten, die uns bis jetzt aus unseren Messungen zur Verfügung stehen, nur wenig zahlreich. Das hier Mitgeteilte gibt uns aber einen Hinweis, in welcher Richtung die Experimente weiterzuführen sind. Innerhalb kurzer Zeit hoffen wir nähere Resultate veröffentlichen zu können.

Amsterdam, 22. Mitteilung des „van der Waals-Fonds“.

(Eingegangen 13. März 1928)

---




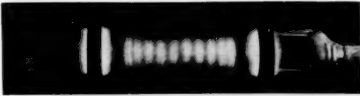
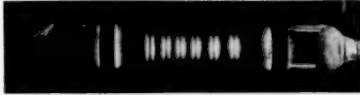
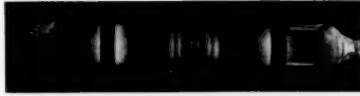
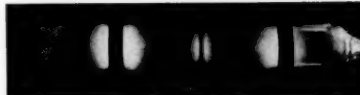



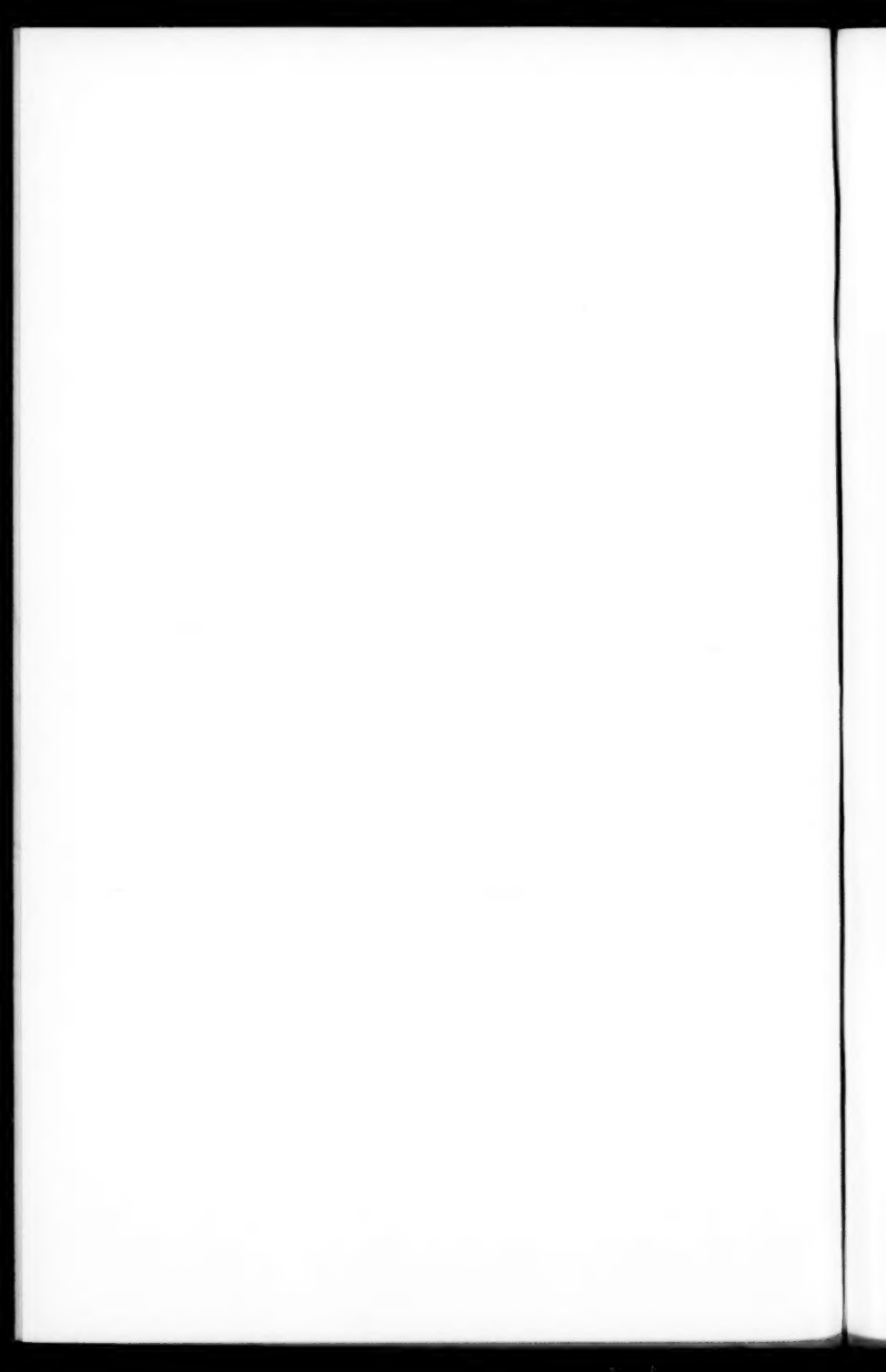
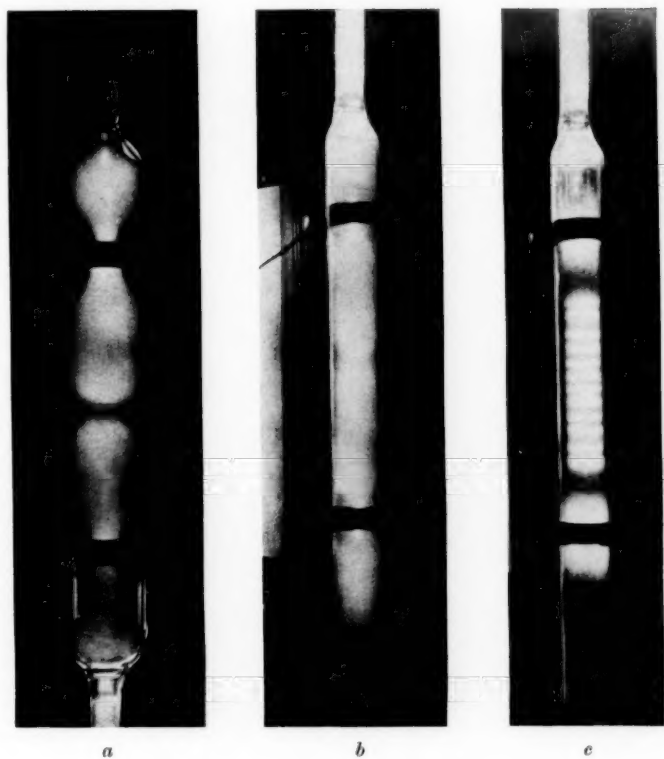
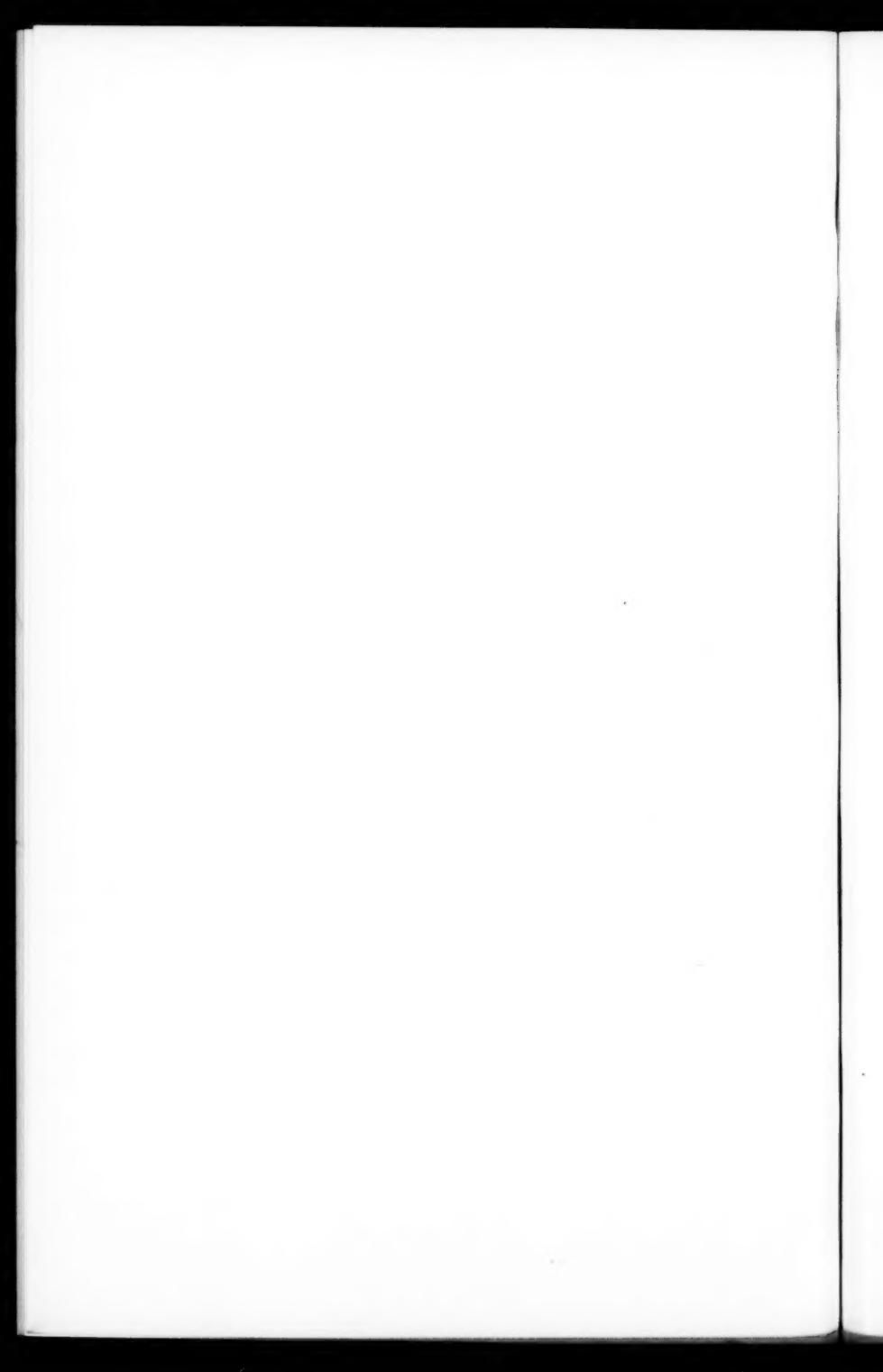
	Wellenlänge: 450 m Elektrodenabstand: 10 cm 35 Milliampere	Druck in mm Hg	Spannung in Volt
a		4,45	725
b		2,11	600
c		1,08	585
d		0,75	610
e		0,52	620
f		0,20	750
g		0,101	830
h		0,05	1060

Fig. 7





**Fig 8**



Druck: 1,08 mm Hg  
Wellenlänge: 450 m  
35 Milliampere

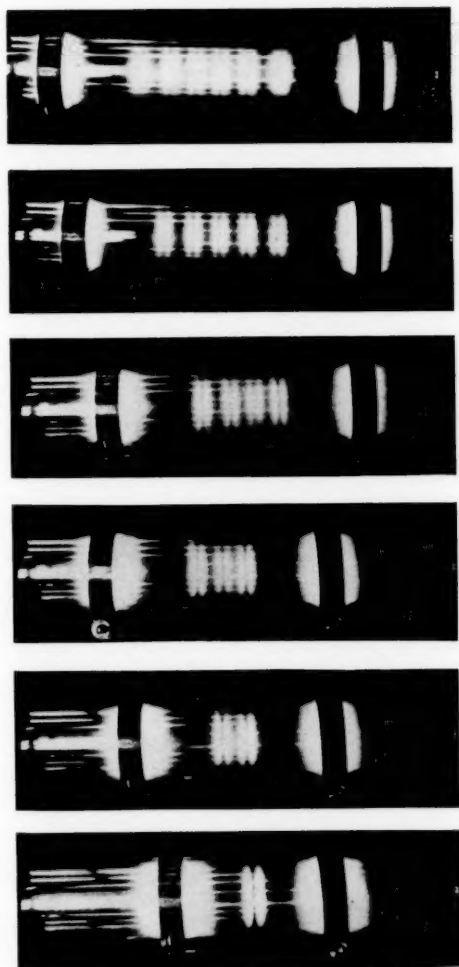


Fig. 9

E. Hiedemann